

Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme

René Trebbels

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)

Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme

René Trebbels

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 49

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-591-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 49

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2009)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-591-3

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Einleitung	1
1 Aufgabenstellung.....	3
2 Grundlagen	5
2.1 Brennstoffzellen	5
2.1.1 Aufbau einer Brennstoffzelle.....	5
2.1.2 Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle.....	7
2.1.3 Brennstoffzellentypen.....	9
2.2 Thermodynamische Betrachtungen	18
2.2.1 Bestimmung des Partialdampfdrucks	18
2.2.2 Bestimmung der Verdampfungsenthalpie	19
2.3 Kinetik der Verdampfung.....	21
2.3.1 Reaktionskontrollierte Verdampfung	21
2.3.2 Diffusionskontrollierte Verdampfung	22
2.4 Wachstum von Oxidschichten auf Metallen.....	24
2.5 Chromverdampfung.....	27
2.6 Grundlagen der Transpirationsmethode zur Ermittlung der Kinetik von Verdampfungsprozessen.....	29
2.6.1 Gleichgewichtsverdampfung	31
2.6.2 Ungleichgewichtsverdampfung.....	33
3 Experimentelle Methoden	37
3.1 Beschichtungsverfahren	37
3.1.1 Nasspulverspritzen	37
3.1.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen	37
3.1.3 Vakuum-Plasmaspritzverfahren	38
3.2 Analytische Methoden.....	39
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	39
3.2.2 Laser Profilometer	39

Inhaltsverzeichnis

3.2.3	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle.....	39
3.2.4	Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma	40
3.2.5	Transpirationsanlage	41
3.3	Auswahl, Herstellung und Vorbereitung der Proben	46
3.3.1	Pulversynthese.....	46
3.3.2	Chrombasislegierungen und ferritische Chromoxidbildner	47
3.3.3	Probenvorbehandlung.....	49
3.4	Beschichtungen	50
3.4.1	Vakuum-Plasmaspritzen.....	50
3.4.2	Atmosphärisches Plasmaspritzen	50
3.4.3	Nasspulverpitzverfahren	51
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Grundlegende Betrachtungen	53
4.1.1	Partialdampfdruckbestimmung	53
4.1.2	Reproduzierbarkeit	56
4.1.3	Gasgeschwindigkeitsabhängige Verdampfung	57
4.1.4	Wasserdampfpartialdruckabhängige Verdampfung	61
4.2	Chromverdampfung bei 900 °C	62
4.2.1	Drucolloy (CFY)-Stahl.....	62
4.3	Chromverdampfung bei 800 °C	67
4.3.1	Vorversuche zur MCF-Beschichtung auf Crofer22APU	67
4.3.2	Crofer22APU	82
4.3.3	CroferH.....	88
4.3.4	IT 11	91
4.3.5	F17TNB.....	95
4.3.6	Langzeitauslagerung.....	99
4.3.7	Schlussfolgerung für die Auswahl von Interkonnektoren und Schutzschichten für SOFC-Anwendung	104
4.4	Chromverdampfung bei 600 °C	106
5	Zusammenfassung.....	109
6	Literatur.....	111
Anhang	121

Mathematischer Anhang.....	121
Bildverzeichnis	124
Tabellenverzeichnis	129
Abkürzungen und Formelzeichen.....	130
Danksagung	135

Einleitung

Das Thema Erderwärmung hat in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Die ersten Auswirkungen der Erderwärmung sind nach Aussagen führender Experten schon deutlich spürbar. Zerstörerische Stürme, lang anhaltende Trockenperioden und sintflutartige Regenfälle sind in den letzten Jahren vermehrt aufgetreten. Dafür verantwortlich gemacht wird das Verbrennen fossiler Energieträger (Kohle, Öl, usw.). Der gesellschaftliche Wandel und die immer stärker steigende Bevölkerungszahl unterstützen diesen Prozess. Aus diesem Grund sind neue Technologien mit höheren Wirkungsgraden, schadstoffarme Energieumwandlung und CO₂-neutrale Energieversorgung gefordert. Die Brennstoffzellentechnologie erlaubt den Einsatz regenerativer Brennstoffe mit einer hocheffizienten Energieumwandlung. Mögliche Anwendungsbereiche für Brennstoffzellen können z.B. in der Bordversorgung (Auxiliary Power Unit (APU)) im Automobilbau, im gekoppelten Wärme-Kraft-Prozess bei Blockheizkraftwerken (BHKW) im Hausbau und in der industriellen Energieerzeugung, sein. Vor allem die Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Feststoffelektrolyt (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) ist mit ihren weiten Einsatzmöglichkeiten dort angesiedelt. Diese eignet sich aufgrund der hohen Betriebstemperatur von 800 – 1000 °C für eine Vielzahl unterschiedlicher Brennstoffe (Erdgas, Benzin, Diesel). Wegen der hohen Betriebstemperaturen werden jedoch große Anforderungen (mechanische Stabilität, angepasste Ausdehnungskoeffizienten und Korrosionsbeständigkeit) an die verwendeten SOFC-Materialien gestellt. Zur Verringerung der Brennstoffzellenkosten haben sich in den letzten Jahren metallische Werkstoffe gegenüber Keramiken als Interkonnektorwerkstoffe durchgesetzt. Chromoxid (Cr₂O₃) bildende Stähle sind wegen ihrer guten Kombinierbarkeit mit den anderen Komponenten der Brennstoffzelle gut geeignet. Diese Stähle bilden jedoch unter Betriebsbedingungen kathodenseitig leichtflüchtige Chrom(VI)-Verbindungen, die an der Dreiphasengrenze (Kathode / Elektrolyt / Anode) zu unerwünschten Reaktionen führen. Diese chemischen Reaktionen verursachen Alterungserscheinungen in der Brennstoffzelle und gefährden die Langzeitstabilität.

Einleitung

Diesen Alterungserscheinungen kann durch das Aufbringen von stabilen Schutzschichten auf den Interkonnektor oder durch die Senkung der Betriebstemperatur auf ca. 600 °C entgegen gewirkt werden.

1 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei unterschiedlichen Lösungsansätzen zur Verringerung der Chromverdampfung.

Mit der Absenkung der Arbeitstemperatur wird der Einsatz kostengünstigerer Stähle bei gleichzeitig geringerer Chromabdampfung möglich. In diesem Bereich soll eine Auswahl austenitischer Stähle mit den vorhandenen und weitgehend erforschten ferritischen Stählen verglichen werden.

Beschichtungssysteme, bestehend aus Schutzschichten für den Interkonnektor und Kontaktschichten für die bessere Stromübertragung in der Brennstoffzelle, leisten einen großen Beitrag zur Reduktion der Chromverdampfung. So soll in dieser Arbeit der Einfluss verschiedener Schichtmaterialzusammensetzungen und Beschichtungsverfahren auf die Chromverdampfung untersucht werden.

Damit diese Daten mit realen Brennstoffzellen abgeglichen werden können, sind betriebsnahe Untersuchungsbedingungen für Interkonnektormaterialien und Beschichtungssysteme notwendig.

Bei den verwendeten Stählen handelt es sich um Interkonnektorstähle, die bei der SOFC eingesetzt werden. Je nach Anwendungstemperatur kommen dabei Chrombasislegierungen (900 °C: Ducrolloy), ferritische Stähle (800 °C: Crofer22APU, CroferH, IT11 und F17 TNB) und austenitische Stähle (600 °C: 1.4520, 1.4845, 1.4509) zum Einsatz.

Beschichtungssysteme sollen die Chromabdampfung und somit den Eintrag in die Kathode verringern. Sie müssen jedoch Eigenschaften ähnlich der angrenzenden Komponenten aufweisen, wie thermisch angepasste Ausdehnungskoeffizienten, Gasdichtigkeit, elektrische Leitfähigkeit und gute mechanische Haftung auf dem Interkonnektor.

Selbst bei gasdichten Schutzschichten ist eine mögliche Festkörperdiffusion von Chrom zu beachten. Diese sollte möglichst gering sein.

Die in dieser Arbeit untersuchten Chromrückhalteschichten erfüllen die oben genannten Anforderungen.

Aufgabenstellung

Als Beschichtungssysteme werden Kombinationen aus Schutzschichten (Mn_3O_4 , $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, LSM) und Kontaktschichten (LCC10, LCC13) in Verbindung mit den Stählen auf Cr-Freisetzung überprüft. Die Art der Applikationsmethode spielt dabei eine entscheidende Rolle.

2 Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde im Jahre 1838 von Christian Friedrich Schönbein [1] entdeckt. Er umspülte zwei Platindrähte in einem Elektrolyten mit Wasserstoff und stellte zwischen den Drähten eine Spannung fest. Im selben Jahr veröffentlichte Sir William Grove [2] eine Notiz über das „batterisierte“ Knallgas und experimentierte an ersten Elektrolysezellen, die zunächst als „galvanische Gasbatterie“ bezeichnet wurden. Die Erfindung der Dynamomaschine durch Werner von Siemens [3] und der Tatsache, dass für die Brennstoffzelle Wasserstoff benötigt wurde, ließ die Brennstoffzellentechnik in Vergessenheit geraten. Der Begriff „Brennstoffzelle“ (engl. „*fuel cell*“) ist von den Chemikern Ludwig Mond und Charles Langer [4] 1889 eingeführt worden. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Arten von Brennstoffzellen entwickelt. Erste Entwicklungen von Hochtemperaturbrennstoffzellen mit Feststoffelektrolyt wurden von Emil Baur und Hans Preis [5] 1937 aufgrund technischer und finanzieller Schwierigkeiten eingestellt. Die Entwicklung der heutigen SOFC wurde maßgeblich ab den 1960er Jahren von der Firma Westinghaus (USA) [6] vorangetrieben.

2.1.1 Aufbau einer Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch eine Membran oder einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. Elektrolyte besitzen die Eigenschaft, nur Ionen als Ladungsträger passieren zu lassen. An der Anode wird der Brennstoff (je nach Brennstoffzelltyp: z.B. Wasserstoff, Methan, Methanol) oxidiert. Am Beispiel des Wasserstoffs gilt:



An der Kathode wird der Sauerstoff durch Aufnahme von Elektronen reduziert.



Als Gesamtreaktion kann dabei geschrieben werden:



Die Elektrode auf einer Seite des Elektrolyten ist mittels einer elektrischen Leitung mit einer Gegenelektrode verbunden. An der Gegenelektrode werden die durch den Elektrolyten gewanderten Ionen reduziert. Das Prinzip der Brennstoffzelle beruht daher auf der Ladungstrennung beim Durchtritt durch einen Elektrolyten. Die abgetrennten Elektronen fließen über einen Verbraucher zur Gegenelektrode und können zur Verrichtung von Arbeit genutzt werden [7, 8].

In Bild 2.1 wird der schematische Aufbau und die Funktionsweise einer Brennstoffzelle veranschaulicht.

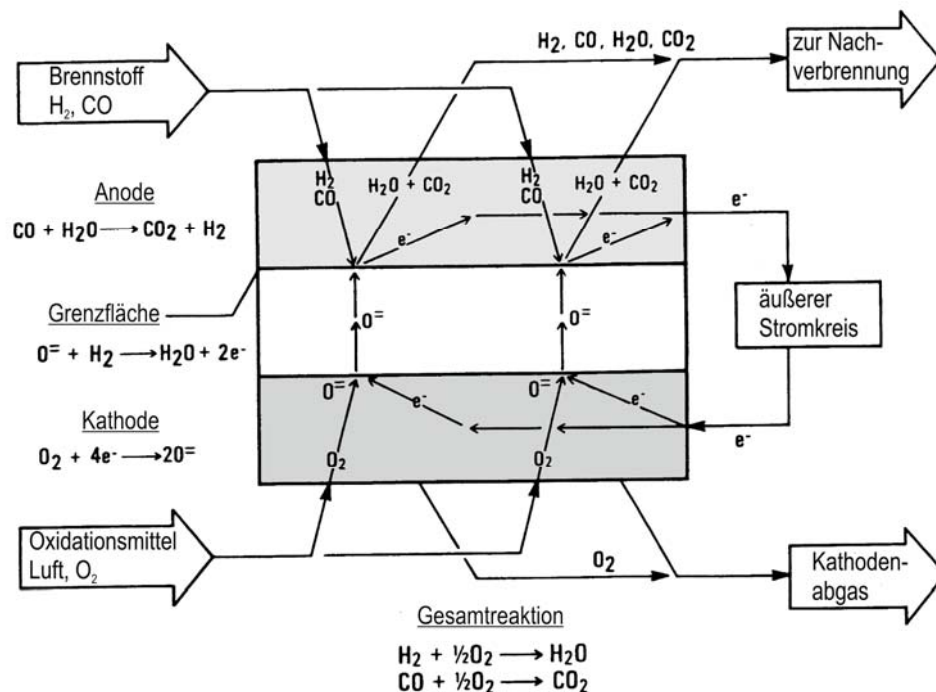


Bild 2.1: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle nach [9].

2.1.2 Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle

Um den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle berechnen zu können, werden die Redoxpotentiale der Elektroden mit dem Sie umgebenden Reaktanden mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechnet. Diese hat die Form

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox.})}{a(\text{Red.})} \quad (2.4)$$

E^0 steht dabei für das Normalpotential einer Halbzelle bei Standardbedingungen (25 °C, 1 bar = 101325 Pa), z entspricht der Zahl der ausgetauschten Elektronen, F ist die Faradaykonstante, T die absolute Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante, $a(\text{Ox.})$ und $a(\text{Red.})$ entsprechen jeweils den Aktivitäten der oxidierenden und reduzierenden Spezies.

Werden zwei Halbzellen miteinander verbunden, so tritt eine Klemmspannung, meistens als elektromotorische Kraft ΔE bezeichnet, auf, die sich berechnet nach

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (2.5)$$

Die elektromotorische Kraft stellt die theoretische Zellspannung dar. Bei Stromfluss wird die Zellspannung durch Überspannungsverluste verringert. Diese setzen sich zusammen aus

Durchtrittsüberspannung: Verluste infolge von katalytischen Vorgängen an den Elektroden.

Diffusionsüberspannung: Verluste infolge der begrenzten Diffusionsfähigkeit der Gase in der Elektrodenstruktur.

Überspannung durch den Innenwiderstand: Ohmsche Verluste im Elektrolyt und Stromkollektor.

Der energetische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist durch die Beziehung

$$\eta = \frac{\text{produzierte Energiemenge}}{\Delta H} \cdot 100 \quad (2.6)$$

gegeben. ΔH stellt dabei die Reaktionsenthalpie der Reaktion dar. Da es sich jedoch in einer Brennstoffzelle nicht um eine thermische Verbrennung handelt, bei der die gesamte Reaktionsenthalpie in Wärme umgesetzt wird, erfolgt nur die Umsetzung des energetischen Anteils ΔG in Elektrizität. Der ideale Wirkungsgrad η_{id} ist somit gegeben durch die Gleichung (2.7) [10].

$$\eta_{\text{id}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.7)$$

Durch Einsetzen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

ergibt sich

$$\eta_{\text{id}} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.9)$$

wobei ΔS die Reaktionsentropie bezeichnet. Aus der obigen Gleichung wird sichtbar, dass der Wirkungsgrad bei niedrigen Temperaturen groß ist und mit zunehmender Temperatur geringer wird. So kann für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei Standardbedingungen der ideale Wirkungsgrad mit 83 % [10] angegeben werden, während er bei 800 °C nur noch 66 % beträgt [11].

Im Gegensatz dazu steigt der Wirkungsgrad bei Wärmekraftmaschinen mit zunehmender Temperaturdifferenz. Diese Maschinen unterliegen dem Carnot'schen Kreisprozess dessen Wirkungsgrad über

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.10)$$

berechnet wird, wobei T_2 die untere und T_1 die obere Temperatur darstellt. Bei größerer Temperaturdifferenz nimmt der Wirkungsgrad, wie in Bild 2.2 gezeigt, zu.

Bei diesen Verbrennungsmaschinen muss die gewonnene Arbeit zunächst über Generatoren in elektrische Energie umgewandelt werden. Dadurch wird der Wirkungsgrad im Vergleich zur Brennstoffzelle weiter reduziert. Während Dieselgeneratoren heute Wirkungsgrade von 30 – 40 % erreichen, erreichen Kohlekraftwerke ca. 48 % und Gasturbinen in Kombination mit Dampfturbinen (GuD-Prozess) ca. 58 % [12]. Bei Kraftwerken in Verbindung mit Brennstoffzellen sind Wirkungsgrade von über 80 % realisierbar [13].

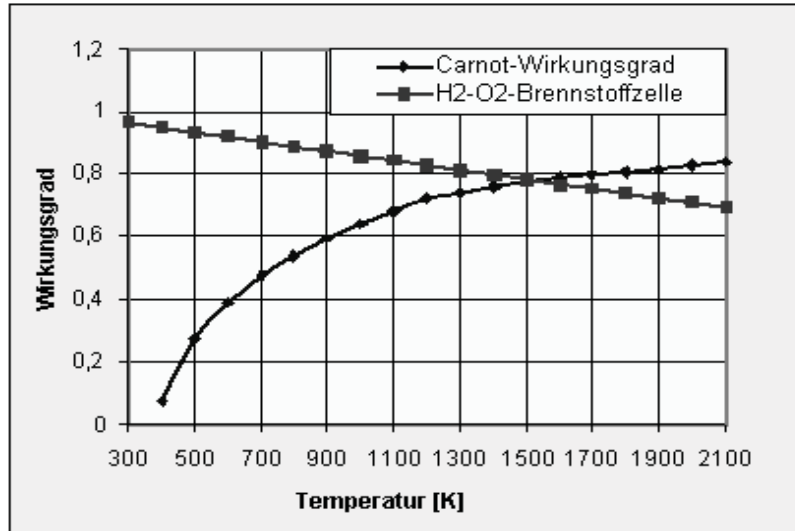


Bild 2.2: Vergleich der Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und dem Carnot-Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur [14].

2.1.3 Brennstoffzellentypen

Die heutigen Brennstoffzellentypen unterscheiden sich hauptsächlich in der Anwendungstemperatur und im Elektrolyten [15]. Dieser kann flüssig oder fest sein und aus Laugen, Salzen, Polymeren oder Keramiken bestehen.

Alkalische Brennstoffzelle

Die alkalische Brennstoffzelle (*Alkaline Fuel Cell: AFC*) besitzt als Elektrolyten Kalilauge und arbeitet bei einer Temperatur um 90 °C. Als Brennstoff dient Wasserstoff in reiner Form. Durch ihren hohen Wirkungsgrad von ca. 60 % wird sie seit Jahren erfolgreich in U-Booten und in der Raumfahrt eingesetzt.

Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle

Die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC*) arbeitet bei Temperaturen unter 100 °C. Ihr Elektrolyt besteht aus einer

protonenleitenden Polymer-Elektrolyt-Feststoff-Membran aus sulfoniertem Polymer. Als Brennstoff kann sowohl Methan, Methanol oder auch H_2 verwendet werden. Sie ist vor allem geeignet für den mobilen Einsatz und zur dezentralen Energieversorgung.

Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*Direct-Methanol-Fuel-Cell: DMFC*) arbeitet bei Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C. Ihr Elektrolyt besteht aus einer Kunststoffmembran und wird mit Hilfe von Katalysatoren aktiviert. Als Brennstoff eignet sich Methanol. Da die Speicherung von Methanol als Kraftstoff einfacher ist als die von H_2 , eignet sich diese Brennstoffzelle vor allem für die Fahrzeugbranche aber auch als Mobiltelefon-Akku.

Phosphorsäure-Brennstoffzelle

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (*Phosphoric-Acid-Fuel-Cell: PAFC*) arbeitet bei Temperaturen zwischen 160 °C und 200 °C mit konzentrierter, nahezu wasserfreier Phosphorsäure, die in einem Vlies gebunden ist. Spuren von Kohlenwasserstoffen in den Brenngasen stellen kein Problem dar. Wegen ihrer hohen Betriebstemperatur findet sie vor allem Anwendung in Blockheizkraftwerken.

Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (*Molten-Carbonate-Fuel-Cell: MCFC*) ist ausgelegt für Betriebstemperaturen von 500 – 650 °C. Als Elektrolyt werden Karbonatschmelzen, meist Li_2CO_3 oder K_2CO_3 , verwendet deren Ionenleitung über Karbonationen erfolgt. Durch ihre hohe Arbeitstemperatur können Erdgas und andere fossile Brennstoffe eingesetzt werden ohne vorher reformiert zu werden. Anwendungsbereiche befinden sich in stationären Bereichen wie Blockheizkraftwerken oder auch Großkraftwerken.

Oxidkeramische Brennstoffzelle

Die oxidkeramische Brennstoffzelle (*Solid-Oxide-Fuel-Cell: SOFC*) arbeitet bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C. Aufgrund der hohen Temperaturen sind keine Reformer nötig. Sie kann mit allen erhältlichen Brennstoffen betrieben werden. Als

Elektrolyt dient meistens Yttrium dotiertes Zirkonoxid. Anwendung findet sie in Großheizkraftwerken, in der Haushaltsversorgung sowie in mobilen Systemen.

In Tabelle 2.1 ist eine Übersicht aller Brennstoffzellentypen mit deren spezifischen Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 2.1: Übersicht über verschiedene Brennstoffzellentypen nach [10, 16, 17].

Typ	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	30 % KOH	PEM NAFION	PEM NAFION	konz. H_3PO_4	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	Zr(Y)O_2
T-Bereich / °C	60 - 90	0 - 80	60 - 130	130 – 220	650	800 - 1000
Brenngas	reinst H_2	H_2 , Methan, Methanol	Methanol	Methan, H_2	Methan, Kohlgas, Biogas, Biomasse-gas	Methan, Kohlgas, H_2 , Biogas, Biomasse-gas
Wirkungsgrad / %	60	60 (H_2) 40 (CH_4)	40	40	48 - 60	50 - 65
Anwendungsgebiete	Verkehr	Verkehr	Heizkraftwerke, BHKW	Verkehr	Kraftwerke	Kraftwerke BHKW

Designs

Die am häufigsten vorkommenden Brennstoffzellensysteme sind tubular oder planar aufgebaut. Beide Systeme haben ihre Vor- und Nachteile, die im Weiteren erläutert werden sollen.

Tubulare Brennstoffzellen

Die tubularen Brennstoffzellen bestehen aus einer Anordnung von Röhren (Bild 2.3). Hergestellt werden diese meistens mit der kostengünstigen Extrudertechnik. Interkonnektor, Elektrolyt und Elektroden können mittels elektrochemischer Gasphasenabscheidung (*Electrochemical Vapor Deposition, EVD*) aufgebracht werden [18]. Dieses Verfahren ermöglicht das Aufbringen dünner, gasdichter Schichten (ca. 40 μm) auf die poröse Kathode. Um technisch sinnvolle elektrische Spannungen zu erhalten, werden einzelne Röhren zu einem Verbund zusammengeschaltet. Dies geschieht über Nickelbeschichtungen und Nickelfilze. Nachteil dieser Technik ist, dass bei einem Zellenverbund (engl.: *stack*) ein Teil der nutzbaren Fläche durch die Kontaktierung der

einzelnen Zellen verloren geht. Dennoch werden mit diesem Konzept hohe Packungsdichten erreicht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Zellabdichtung in der kalten Zone geschieht, was den Einsatz kostengünstiger Dichtmaterialien erlaubt.

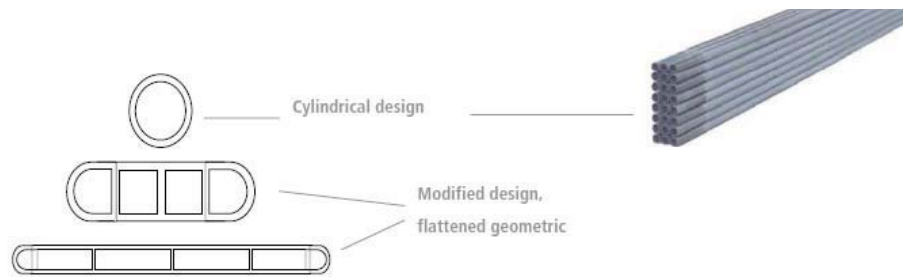


Bild 2.3: Tubulare Zelldesigns nach Siemens Westinghouse

Planare Brennstoffzellen

Bei der planaren Brennstoffzelle sind die einzelnen Komponenten in Schichten angeordnet (Bild 2.4). Dabei ist die Art der tragenden Komponenten entscheidend.

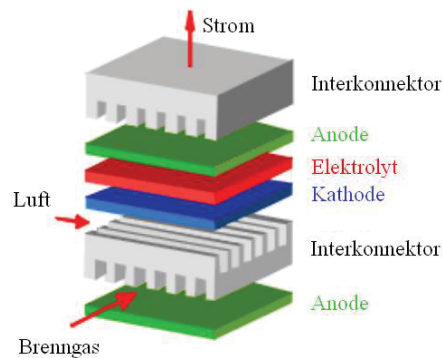


Bild 2.4: Planare Brennstoffzelle nach [19]

So werden abhängig vom dicksten verwendeten Material die Systeme Unterschieden zwischen elektrolytgestützte, anodengestützte und substratgestützte Konzepte. Bei den Anodensubstraten handelt es sich um sogenannte cermets (ceramic + metal) bestehend aus Ni und YSZ. Dieses Substrat liefert die notwendige Festigkeit bei sehr guter elektrischer Leitfähigkeit. In Bild 2.5 werden die Konzepte veranschaulicht dargestellt.

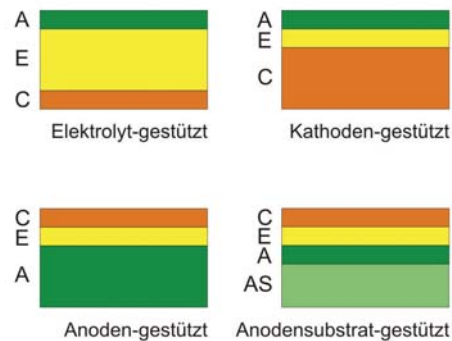


Bild 2.5: Verschiedene Varianten für planare SOFC (A = Anode, E = Elektrolyt, C = Kathode, AS = Anodensubstrat) [20]

Der Vorteil von planaren Systemen gegenüber tubularen Systemen ist, dass höhere Leistungsdichten bei gleichzeitig geringeren Abmessungen möglich sind. Durch Einbringen von metallischen Werkstoffen ist eine Senkung der Betriebstemperatur und Einsparung von Kosten leichter möglich.

Komponenten

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten einer SOFC ausführlicher betrachtet.

Elektrolyt

Als Elektrolytwerkstoff ist Yttrium dotiertes Zirkonoxid (YSZ) [21] das meist verwendete Elektrolytmaterial, wobei auch Alternativen wie Bi_2O_3 , CeO_2 und Ta_2O_5 untersucht worden sind [22, 23]. YSZ zeichnet sich besonders durch gute Stabilität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre aus. Es besitzt eine gute Ionenleitfähigkeit bei hoher Temperatur (800 – 1000 °C) und gleichzeitig geringe elektronische Leitfähigkeit, die notwendig ist, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Für Temperaturen um 800 °C sind perowskitische Materialien wie $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) geeignet, welche bei 800 °C ähnliche Eigenschaften aufweisen wie YSZ bei 1000 °C [24, 25]. Der Transport der Sauerstoffionen erfolgt über Leerstellenionenleitung. Für Temperaturen um 600 °C wurden Werkstoffe wie Cerium-Gadolinium-Oxid (CGO) oder Gadolinium dotiertes Cerium (GDC) entwickelt [26].

Kathode

Die Kathode hat die Aufgabe molekularen Sauerstoff aus der Gasphase unter Aufnahme von Elektronen zu Sauerstoffionen zu reduzieren. Es muss ein ausreichend hoher Diffusionskoeffizient und Austauschkoefizient für Sauerstoff vorhanden sein, was meist mit porösen Strukturen gewährleistet werden kann. Als Materialien finden Mischleiter wie $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [27] mit Perowskitstruktur ihre Anwendung, die sowohl eine elektronische als auch ionische Leitfähigkeit aufweisen [6, 28]. Diese werden zumeist im sogenannten Nasspulverspritzverfahren (*wet powder spraying® process*) auf den Elektrolyten aufgebracht, welches sich als kostengünstiges Verfahren herauskristallisiert hat.

Anode

Die Anode muss im Wesentlichen die selben Eigenschaften wie die Kathode aufweisen, d.h. dass die Anode chemisch stabil sein muss, Elektronen an die Stromsammler weitergeben und Sauerstoffionen unter Abgabe von Elektronen oxidiert werden müssen. Als weitere Eigenschaft sollte die Anode eine gewisse katalytische Aktivität für die Oxidation des Brenngases besitzen. Diese Anforderungen werden zurzeit mit dem Material Nickel erfüllt. Dies wird als Cermet (*ceramic and metal*) oder YSZ-Skelett verarbeitet [29-34]. Hergestellt werden diese (für das Design des Forschungszentrums Jülich) über den *coat mix process®* [35]. Probleme mit Nickel treten in der Weise auf, dass es durch Verunreinigungen des Brenngases durch Schwefel zur sogenannten Schwefelvergiftung kommt, die eine erhöhte Degradation der SOFC verursacht. Des Weiteren sind die Probleme bei der Reoxidation des Nickels, welches mit Volumenzunahme verbunden ist, noch nicht gelöst [36-40].

Dichtungen

Dichtungen in einer planaren Brennstoffzelle müssen vor allem unter hohen Temperaturen beständig sein. Zum Einsatz kommen dort Glaslote, die bei hohen Temperaturen auskristallisieren [41]. Probleme treten hauptsächlich aufgrund der Sprödigkeit des Glases bei thermischen Zyklierungen auf. Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass die Glaslote hinsichtlich ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizient (α) den angrenzenden Komponenten angepasst sind. Des Weiteren führen Reaktionen mit anderen Komponenten

zu Korrosionserscheinungen. So ist nachgewiesen worden, dass Cr_2O_3 und Cr-haltige gasförmige Spezies mit Ba-haltigen Gläsern BaCrO_4 -Verbindungen ausbilden [42].

Interkonnektor

Der Interkonnektor hat die Aufgabe, benachbarte Zellen zu verbinden (engl. *connect*) und gewährleistet in den meisten Fällen die Trennung der Reaktionsgase. Als Haupteigenschaften muss er eine hohe elektronische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger niedriger ionischer Leitfähigkeit [43], Gasdichtigkeit zwischen Kathoden- und Anodenraum, sowie Oxidations- und Reduktionsbeständigkeit aufweisen. Als Materialien finden in tubularen SOFCs hauptsächlich Keramiken auf $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_{3-\delta}$ -Basis ihre Anwendung, die jedoch nur für hohe Temperaturen geeignet sind [44]. Bei planaren SOFCs und niedrigeren Temperaturen kommen bei elektrolytgestützten Systemen meist metallische hochlegierte Cr-Stähle [45] und bei anodengestützten Designs hitzebeständige ferritische Stähle zum Einsatz. Diese Stähle sind besonders kostengünstig herzustellen und einfach zu bearbeiten. Sie zeichnen sich durch die Bildung einer schützenden Cr-Oxid-Schicht bzw. Spinell-Schicht unter oxidierenden Bedingungen aus. Cr_2O_3 ist thermodynamisch stabil bei hoher Temperatur. Es liegt in der Struktur des Korunds vor und kann, von den Eigenschaften her, mit anderen Oxiden wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder Fe_2O_3 verglichen werden [46, 47]. In Verbindung mit Feuchtigkeit neigen diese Schichten jedoch zur Verdampfung, welches einerseits eine Verarmung des Stahls an Cr zur Folge hat, und andererseits an der Kathode zur sogenannten Kathodenvergiftung führt [48]. Dies bewirkt in der Brennstoffzelle wiederum eine erhöhte Degradation [49]. Legierungselemente, die diesen Prozess verlangsamen oder verhindern können, wie Aluminium oder Silizium, dürfen wegen der geringen elektronischen Leitfähigkeiten ihrer Oxide nur in geringen Mengen hinzugegeben werden [50, 51]. Verwendung als Schutzschichten finden Materialien, die zum einen hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, zum anderen aber ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten vergleichbar mit dem Interkonnektorstahl besitzen [52-54].

Zusätzlich müssen diese Werkstoffe chemisch kompatibel mit dem Grundmaterial und thermisch stabil bis Temperaturen von 1000 °C unter oxidierender Atmosphäre sein.

Chrombasierte Legierungen

Ausreichende Oxidationsbeständigkeit zeigen bei den Chrombasierten Legierungen Fe-Cr, Co-Cr, und Ni-Fe-Cr [43]. Jedoch besitzen nur Fe-Cr-Legierungen einen angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Durch weiteres Hinzulegieren von reaktiven Elementen wie z.B. CeO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 können die mechanischen Eigenschaften verbessert werden [55, 56]. Als konventionell erhältliche Legierung wird oft die Chrombasierte Legierung Ducrolloy ($\text{Cr}_3\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$) der Firma Plansee SE (Österreich) verwendet [57].

Chromoxidbildende Stähle

Geringere Materialkosten, bessere und einfachere Handhabbarkeit sind die Vorteile ferritischer Stähle. Allerdings ist in diesen Stählen der Chromgehalt von entscheidender Bedeutung. Unterhalb von 5 Gew.-% besteht die Oxidschicht bei hohen Temperaturen (700 – 1000 °C) aus reinem Eisenoxid. Zwischen 5 – 17 Gew.-% Chrom reichern sich Cr_2O_3 und / oder FeCr_2O_4 in der äußeren Eisenoxidschicht ab. Ab 17 Gew.-% Chrom bildet sich eine schützende Cr_2O_3 -Schicht [58, 59] (Bild 2.6).

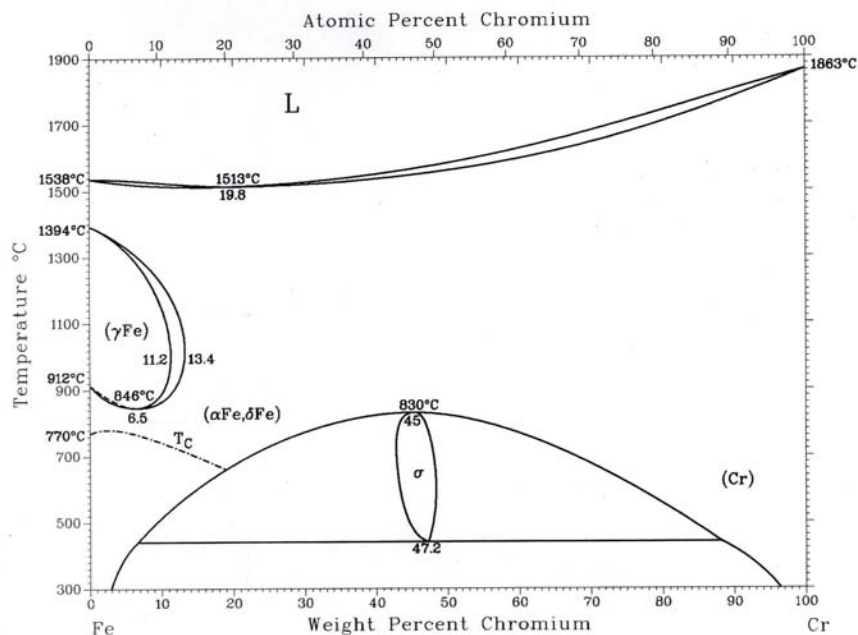


Bild 2.6: FeCr-Phasendiagramm [60]

Durch Zugabe von Legierungselementen wie Titan, Silizium und Aluminium kann das Oxidwachstum modifiziert werden. Gewichtsanteile von über 0.1 Gew.-% sollen dabei vermieden werden, da sich dann sehr stabile aber isolierende Al_2O_3 und insbesondere SiO_2 -Schutzschichten an der Grenzfläche Cr_2O_3 /Legierung bilden können. Die exakte Konzentration bei der dieser Effekt auftritt ist unter anderem abhängig von der Legierungsmatrix, der Gaszusammensetzung und der Oberflächenbehandlung. Mangan als Legierungselement bildet mit einem Teil der äußeren Cr_2O_3 -Schicht eine Duplexschicht aus, die aus einer innenliegenden Cr_2O_3 und einer äußeren Chrom-Mangan-Spinell-Schicht besteht [61, 62]. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können Nb und W hinzulegiert werden [63].

Schädigungen des Interkonnektors werden hauptsächlich durch Verunreinigungen im Brenngas hervorgerufen. So verursacht Stickstoff, als natürlicher Bestandteil der Luft, eine Versprödung des Werkstoffes durch Bildung von Ausscheidungsphasen. Darüber hinaus ist die Bildung von Nitriden unter der Oxidschicht möglich, welche eine Delamination der Schicht verursachen [43]. Kohlenwasserstoffhaltiges Brenngas (z.B. Methan) fördert anodenseitig die Cr-Karbidbildung, was ein stärkeres Oxidschichtwachstum zur Folge hat [57]. Wasser verursacht eine erhöhte Oxidationsrate und Chromabdampfung [64-66].

Die Chromabdampfung und damit der Chromverlust können bei sehr dünnen Interkonnektoren zu einer sogenannten Breakaway-Oxidation führen [67, 68]. Dieses katastrophale Versagen tritt ein, wenn der Chromgehalt ca. 16 Gew.-% unterschreitet.

Die exakte Konzentration bei der dieser Effekt auftritt ist dabei abhängig von der Legierungsmatrix, von Begleitelementen, von der Temperatur sowie von der Gaszusammensetzung.

2.2 Thermodynamische Betrachtungen

2.2.1 Bestimmung des Partialdampfdrucks

Für chemische Reaktionen der Form



kann unter Gleichgewichtsbedingungen das Massenwirkungsgesetz nach Guldberg und Waage mit

$$K = \frac{a(C)^\gamma \cdot a(D)^\delta}{a(A)^\alpha \cdot a(B)^\beta} \quad (2.12)$$

formuliert werden, wobei K die Gleichgewichtskonstante und a_i die Aktivität der Substanz i beschreibt [69, 70].

Für reine feste und flüssige Reaktanden kann die Aktivität $a = 1$ gesetzt werden. Für gasförmige Reaktanden wird die Aktivität wie folgt berechnet:

$$a_i = \varphi_i \frac{p(i)}{p^0} \quad (2.13)$$

Hierbei steht φ_i für den Fugazitätskoeffizienten, $p(i)$ für den Partialdampfdruck der Substanz i in Pa und p^0 für den Standarddruck (101325 Pa). Bei idealen Gasen wird der Fugazitätskoeffizient $\varphi_i = 1$ gesetzt.

Durch Einsetzen der Gleichung (2.13) in Gleichung (2.12) ergibt sich

$$K_p = \frac{p^\gamma(C) \cdot p^\delta(D)}{p^\alpha(A) \cdot p^\beta(B)}, \quad (2.14)$$

wobei K_p die Gleichgewichtskonstante für Gase beschreibt. Für ideale Gase kann die Gleichgewichtskonstante K_p in die dimensionslose Gleichgewichtskonstante K überführt werden

$$K = K_p \cdot (p^0)^{(\alpha+\beta-(\gamma+\delta))} \quad (2.15)$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen gilt die van't Hoffsche Reaktionsisotherme

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.16)$$

mit der Standardenergie ΔG^0 in Jmol^{-1} . Die Standardenergie wird definiert als die Änderung der freien Enthalpie bei einer Reaktion unter Standardbedingungen.

Werden die Gleichungen (2.14), (2.15) und (2.16) ineinander eingesetzt, so ergibt sich für den Partialdampfdruck der Komponente C, mit A als fester Komponente, die Beziehung

$$p(C) = \left[\frac{p^b(B)}{p^d(D)} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \right]^{1/C} (p^0)^{(\gamma+\delta-(\alpha+\beta))} \quad (2.17)$$

2.2.2 Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpien erfolgt über zwei Ansätze.

Bestimmung mit Hilfe des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik:

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (2.18)$$

wobei ΔH^0 als Standardreaktionsenthalpie in Jmol^{-1} und ΔS^0 als Standardreaktionsentropie in $\text{J}(\text{molK})^{-1}$ bezeichnet wird, und der Gleichung (2.16) kann geschrieben werden

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (2.19)$$

Die Werte für ΔH^0 und ΔS^0 für verschiedene Temperaturen können ermittelt werden über die Arrheniusgleichung, wenn $\ln K$ gegen T^{-1} aufgetragen wird.

Über den Satz von Hess [71] ist es möglich die Werte für ΔH^0 und ΔS^0 bei Standardtemperatur von 25 °C zu berechnen.

Bestimmung mit Hilfe des Dritten Hauptsatz der Thermodynamik:

Mit Hilfe der Gibbs'schen Freien Energiefunktionen $\text{GEF}^0(T)$

$$\text{GEF}^0(T) = \left(\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) \quad (2.20)$$

und der van't Hoff'schen Reaktionsisothermen (Gleichung (2.16)) kann eine Beziehung zur Standardreaktionsenthalpie ΔH_{298K}^0 hergestellt werden

$$\Delta H_{298K}^0 = -T(R \ln K + \Delta \text{GEF}^0(T)). \quad (2.21)$$

Wird Gleichung (2.20) in Gleichung (2.21) eingesetzt, so ergibt sich der Ausdruck

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -T \left[R \ln K + \Delta \left(\frac{G_{\text{T}}^0 - H_{298\text{K}}^0}{T} \right) \right]. \quad (2.22)$$

Bei der Auswertung wird jeder Temperatur ein Wert für $\Delta H_{298\text{K}}^0$ zugeschrieben. Diese Methode gilt im Vergleich zur Zweiten-Hauptsatz-Methode als genauer.

2.3 Kinetik der Verdampfung

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Kinetik der Verdampfung fester Stoffe diskutiert werden.

2.3.1 Reaktionskontrollierte Verdampfung

Verdampft bei einer Reaktion ein Stoff von der Oberfläche, so kann für die Verdampfungsrate geschrieben werden

$$k_e = \frac{d(\Delta m / A)}{dt} \quad (2.23)$$

Dabei wird Δm in kg als Massenabnahme der Probe, A in m^2 als Probenoberfläche und t in s als Zeit definiert. k_e wird als Verdampfungsrate bezeichnet ($[k_e] = \text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$).

Durch Integration der Gleichung (2.23) ergibt sich

$$k_e t = \frac{\Delta m}{A} \quad (2.24)$$

k_e hat dabei die Dimension eines spezifischen Massenstroms. Der ideale Massenstrom j_{ideal} von einer Oberfläche ins Vakuum kann über die Hertz-Langmuir-Gleichung [72] beschrieben werden

$$j_{\text{ideal}} = p_v \left(\frac{M_v}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

wobei p_v in Pa der Partialdampfdruck und M_v in kgmol^{-1} die molare Masse der verdampfenden Spezies sind.

Für reale Systeme ist der Massenstrom von der Oberfläche meistens kleiner als bei idealen Systemen. Es ist daher von Knudsen ein dimensionsloser Verdampfungskoeffizient a_v eingeführt worden [73, 74]:

$$a_v = \frac{j_{\text{real}}}{j_{\text{ideal}}} \quad (2.26)$$

Dieser nimmt einen Wert zwischen 0 und 1 an. Wird Gleichung (2.26) in Gleichung (2.25) eingesetzt, ergibt sich:

$$j_{\text{real}} = a_v p_v \left(\frac{M_v}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

Nach [73] wird der Verdampfungskoeffizient a_v interpretiert als der Anteil an Dampfmolekülen, der beim Auftreffen auf die Probenoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit der kondensierten Phase steht. a_v ist abhängig von der Aktivität der Reaktanden, dem Umgebungsdruck und der Porosität der Oberfläche. Des Weiteren ist der Verdampfungskoeffizient abhängig vom Verschmutzungsgrad der Oberfläche, von adsorbierten Katalysatoren und von der Temperatur.

Unter strömenden Bedingungen (siehe folgende Kapitel) bildet sich an der Probenoberfläche eine Grenzschicht aus, die die Verdampfungsrate beeinträchtigt.

2.3.2 Diffusionskontrollierte Verdampfung

Bei der Verdampfung einzelner Stoffe aus chemischen Verbindungen bestimmt die Diffusion im Festkörper im Wesentlichen die Verdampfungsgeschwindigkeit. Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der diffusionskontrollierten Verdampfung ist von Crank [75] entwickelt worden. Es baut darauf auf, dass der Massenaustausch pro Zeiteinheit sich proportional zur Differenz zwischen der Konzentration an der Oberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt C_s und der Konzentration in der Gasphase in unendlicher Entfernung zur Oberfläche C_v verhält. Die Randbedingungen können mit

$$-D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = a(C_v - C_s) \text{ und } x = 0 \quad (2.28)$$

beschrieben werden. Hierbei stehen D in m^2s^{-1} für den Diffusionskoeffizienten, C für die Konzentration an der Stelle x und a in ms^{-1} für eine Proportionalitätskonstante. Durch Umformung und Integration der Gleichung (2.28) entsteht

$$\frac{m}{A} = (C_v - C_0) \left(\frac{D}{a} \right) \left\{ \exp \left[a^2 \left(\frac{t}{D} \right) \right] \operatorname{erfc} \left(a \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \right) - 1 + \frac{2}{\pi^{1/2}} a \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \right\}. \quad (2.29)$$

Hierin steht C_0 in kgm^{-3} für die Konzentration in der Probenoberfläche zu Beginn der Reaktion. Die Fehlerfunktion erfc nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

In Bild 2.7 ist qualitativ der Verlauf der Massenänderung über die Zeit für reaktions- und diffusionskontrollierte Verdampfungen dargestellt.

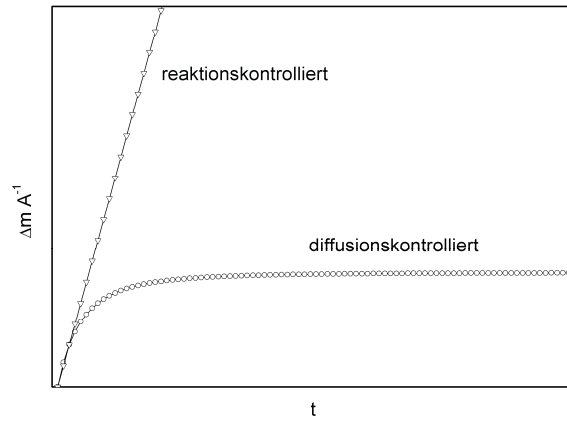


Bild 2.7: Zeitlicher Verlauf des Massenverlustes bei reaktions- und diffusionskontrollierter Verdampfung.

2.4 Wachstum von Oxidschichten auf Metallen

Für die Reaktion von Sauerstoff mit einem Metall ist das Wissen über die freie Energie (ΔG) der Reaktionsgleichung



von Bedeutung, wobei Me das Metall und MeO_y das Metalloxid beschreibt. ΔG kann nach dieser Reaktionsgleichung angegeben werden mit

$$\Delta G = \mu_{\text{MeO}_x}^0 - \mu_{\text{Me}}^0 - \frac{y}{2} \mu_{\text{O}_2}^0 - \frac{y}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.31)$$

Im Gleichgewichtsfall ist $\Delta G = 0$. Daraus folgt

$$-\mu_{\text{MeO}_x}^0 + \mu_{\text{Me}}^0 + \frac{y}{2} \mu_{\text{O}_2}^0 = -\frac{y}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.32)$$

wobei der linke Teil der Gleichung den Standardbedingungen entspricht und als ΔG^0 beschrieben werden kann. Daraus ergibt sich:

$$\Delta G^0 = -\frac{y}{2} RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.33)$$

mit

$$p_{\text{O}_2} = \exp\left(-\frac{2\Delta G_T^0}{yRT}\right) \quad (2.34)$$

wobei p_{O_2} dem Partialdruck des gebildeten Metalloxides im Gleichgewicht mit dem Metall (Zersetzungsdruck) entspricht. ΔG_T^0 entspricht der freien Energie der Bildungsreaktion des Oxids in Abhängigkeit von der Temperatur und kann aus thermodynamischen Datenbanken entnommen werden.

Für die Bildung des Cr_2O_3 bei 1000 °C über die Gleichung



hat $\Delta G_{(1000)}^0$ den Wert -399,4 kJ. Eingesetzt in Gleichung (2.34) ergibt sich ein Zersetzungsdruck von $1,4 \cdot 10^{-22}$ bar. Dies bedeutet, dass sich Chromoxid bildet, sobald der Sauerstoffpartialdruck größer als $1,4 \cdot 10^{-22}$ bar ist. Werte für ΔG^0 in Abhängigkeit von der Temperatur werden in Richard-Ellingham-Diagrammen (Bild 2.8) dargestellt.

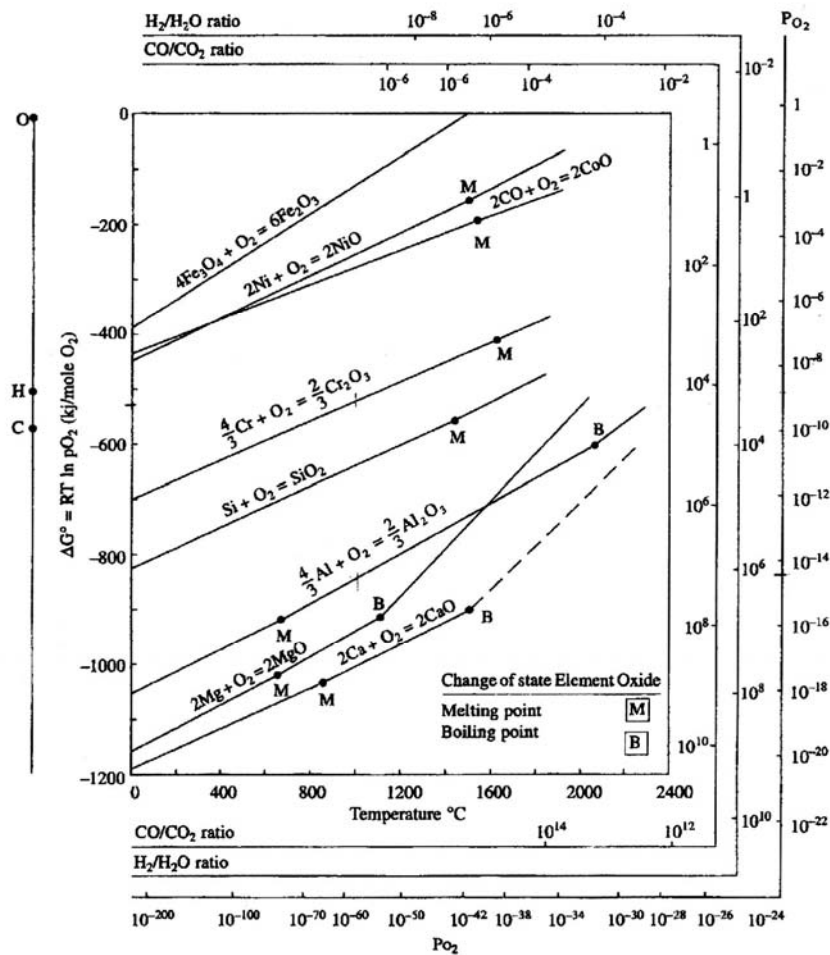


Bild 2.8: Richard-Ellingham-Diagramm für verschiedene Oxide nach [76].

Bei porösen Oxidschichten wird die Wachstumskinetik durch die Sauerstoffadsorption [77] auf der Oberfläche oder die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidbildung bestimmt [78]. Dabei ist die Schichtdicke x proportional zur Zeit t , wodurch ein Zeitgesetz der Form

$$x = k \cdot t, \quad (2.36)$$

formuliert werden kann. k beschreibt in der Gleichung eine lineare Wachstumskonstante in ms^{-1} .

Bei dichten Oxidschichten wird hingegen die Kinetik über Diffusionsvorgänge im Oxid bestimmt, da die äußere Oxidschicht das Metall von der direkten Sauerstoffumgebung abschirmt. Der Transport der Sauerstoffionen erfolgt über Volumen- und Korngrenzendiffusion. Diese Theorie wurde von Wagner [79] aufgestellt. Er leitet ein parabolisches Zeitgesetz der Form

$$x = k_p t^{1/2}, \quad (2.37)$$

her, wobei k_p die parabolische Zeitkonstante in $\text{m} \sqrt{\text{s}^{-1}}$ beschreibt.

Für einige technische Hochtemperaturwerkstoffe gelten diese Regeln meist nicht, nach Quadakkers kann die Oxidationskinetik durch folgende verallgemeinerte Beziehung beschrieben werden

$$x = k_c t^n, \quad (2.38)$$

aufstellt, wobei n Werte zwischen 0.3 und 0.4 annehmen kann [80, 81]. Durch gleichzeitiges Kornwachstum wird die subparabolische Wachstumskonstante k_c zeitabhängig.

Im unteren Temperaturbereich ($< 300 - 400^\circ\text{C}$) wird häufig auch ein logarithmisches Wachstumsverhalten der Form

$$x = k_{\log} \log t + B \quad (2.39)$$

mit einer logarithmischen Wachstumskonstante k_{\log} und einer Konstanten B , ermittelt.

2.5 Chromverdampfung

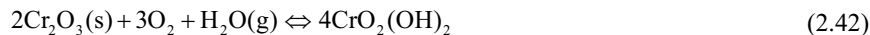
Bei höheren Temperaturen bilden sich an Luft bei Chrombasislegierungen mit einem Chromgehalt über 17 Gew.-% schützende Cr_2O_3 -Schichten gemäß der Gleichung



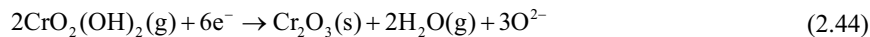
aus. Diese Schichten schützen das Metall vor weiterer Korrosion. Abhängig von der Temperatur, vom Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck bilden sich metastabile gasförmige Chrom(oxy-)hydroxide [82-84]:



und



Diese flüchtigen Cr(VI)-Verbindungen reagieren bevorzugt an der Dreiphasengrenze (Elektrolyt / Kathode / Gas) zu Cr(III)-Verbindungen [64].



Durch die Chromablagerung an der Kathode wird die Aktivität der Dreiphasengrenze blockiert, und eine erhöhte Kathodenpolarisation bewirkt dann einen Leistungsverlust in der Zelle [85, 86]. In Bild 2.9 ist dieser Mechanismus der Degradation schematisch dargestellt.

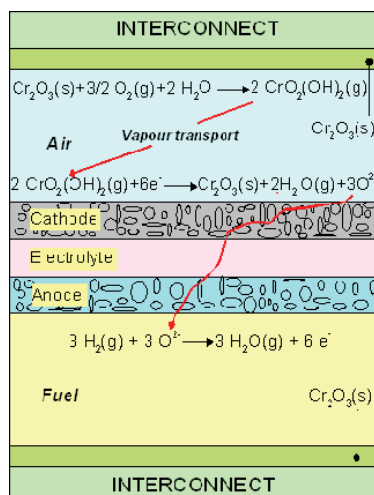


Bild 2.9: Degradationsmechanismus nach Hilpert [87]

Darüber hinaus wird durch die vermehrte Chromablagerung an der Kathode die Perowskitstruktur zerstört [88, 89]. Durch den Einbau von Chrom in die Kathode bilden sich Spinellstrukturen, die ungünstigere Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) aufweisen als das Ausgangsmaterial. Je nach Kathodenmaterial können dabei stabile Mangan-Chromite (MnCr_2O_4) oder Kobalt-Chromite (CoCr_2O_4) entstehen [90].

Zur Verminderung dieser Prozesse sind zwei Vorgehensweisen denkbar:

- Durch Einbringen von reaktiven Elementen, wie z.B. La, in den Interkonnektorstahl soll das Chromoxidwachstum gesenkt werden [63].
- Durch angepasste Schutz- und Kontaktschichten soll eine Chromabdampfung unterdrückt werden [91-95].

Beide Ansätze werden in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung untersucht und im nachfolgenden ausführlich diskutiert.

2.6 Grundlagen der Transpirationsmethode zur Ermittlung der Kinetik von Verdampfungsprozessen

Die Anfänge der Transpirationsmethode, auch (Dampf)-Transportmethode oder Mitführmethode genannt, sind auf Arbeiten von Regnault [96] und von Wartenberg [97] zurückzuführen.

Die Transpirationsmethode ermöglicht die Untersuchung des Abdampfverhaltens auf vielfältige Weise. Neben der Bestimmung von Partialdampfdrücken im Gleichgewicht können auch Verdampfungsreaktionen im Nichtgleichgewicht gemessen werden. Sie unterscheidet sich im Gegensatz zu anderen Methoden zur Bestimmung von Partialdampfdrücken, wie die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) [98-100] oder die isopiestic Dampfdruckmethode, darin, dass sie über einen großen Temperatur- und Druckbereich bei verschiedenen Atmosphären einsetzbar ist. Da es die Methode auf herkömmliche Art nicht zulässt, einzelne gasförmige Spezies zu analysieren, ist das Ergebnis stets die Summe aller Partialdampfdrücke. Damit ist die Methode auf Systeme beschränkt, bei denen die Dampfspezies bekannt sind.

Das Prinzip der Transpirationsmethode ist in Bild 2.10 wiedergegeben. Ein Trägergas mit einem konstanten Volumenstrom dv/dt wird über die Probe geleitet, die eine konstante Temperatur T_2 aufweist. Von der Probe abdampfende Moleküle werden mit dem Trägergas fortgetragen und kondensieren bei einer niedrigeren Temperatur T_1 aus. Die Rückdiffusion der Moleküle wird durch Barrieren in Form von einer Glasfritte vor der Probe und einer Kapillare hinter der Probe verhindert. Die am hinteren Glasrohr bei der Temperatur T_1 auskondensierte Menge an mitgeführten Stoffen wird quantitativ mit Hilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle (ICP-MS) analysiert.

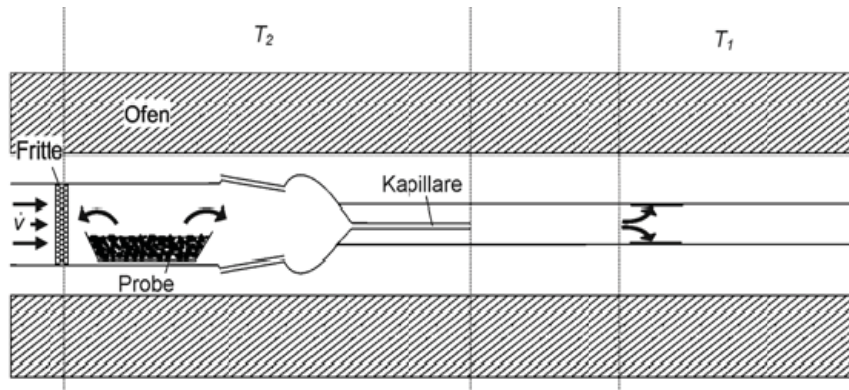


Bild 2.10: Transpirationsprinzip schematisch

Aus der verdampften Masse m_v und der Versuchszeit t kann die Transportrate k_v berechnet werden

$$k_v = \frac{m_v}{t}. \quad (2.45)$$

Die transportierte Dampfmenge ist abhängig von der Strömungsrate des Trägergases [101]. Eine schematische Darstellung zeigt Bild 2.11.

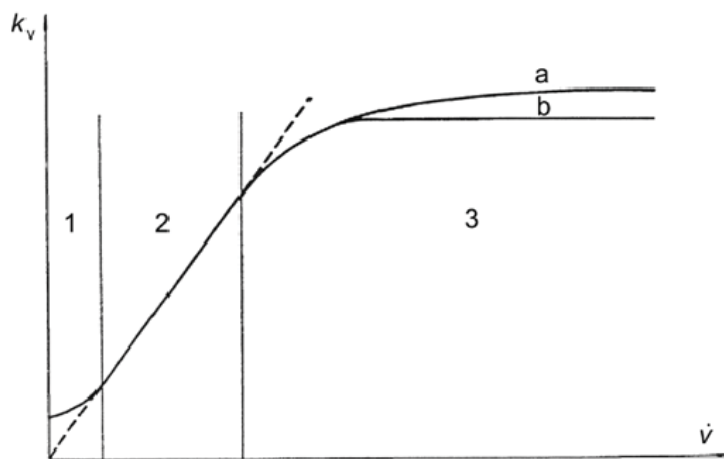


Bild 2.11: Schematische Darstellung der Abhängigkeit zwischen Abdampfmenge und Strömungsrate.

Bei kleinen Strömungsraten (Bereich 1) treten Diffusionseffekte auf, die zu einer scheinbaren Übersättigung des Trägergases führen. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (Bereich 2) liegt eine Proportionalität zwischen Strömungsrate und mitgeführter Substanz vor. Dieser Bereich wird auch Sättigungsbereich genannt, da er im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht. Der Partialdampfdruck der verdampften Spezies kann aus dem Verhältnis der Transportrate zur Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden. Bei noch höheren Strömungsraten (Bereich 3) ist keine Sättigung des Trägergasstromes mit Dampfmolekülen mehr gegeben, das heißt, die Probe befindet sich im Ungleichgewicht mit ihrer Umgebung. Die Transportrate hängt in diesem Bereich entweder von der Diffusion der von der Probenoberfläche abgedampften Moleküle in den Gasraum ab (Bereich 3a) oder wird unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (Bereich 3b). Die abgedampfte Menge wird hier durch die Verdampfungskinetik bestimmt. Diese Kurvenverläufe für verschiedene Materialien sind in [102] zu finden.

2.6.1 Gleichgewichtsverdampfung

Für einfache Gleichgewichtsexperimente mit mehratomigen gasförmigen Molekülen kann die Formel

$$V_{x(s)} \Leftrightarrow \frac{x}{y} V_{y(g)} \quad (2.46)$$

angenommen werden.

Im einfachsten Fall kann der Partialdampfdruck mit Hilfe der Gleichung

$$p_v = \frac{k_v R T_0}{\dot{V}_0 M_v} \quad (2.47)$$

berechnet werden. Dabei steht T_0 in K für die Temperatur der Probe und \dot{V}_0 in m^3s^{-1} für den Volumenstrom des Trägergases. Gleichung (2.47) kann aus der Betrachtung heterogener Verdampfungsreaktionen nach Schäfer [103] hergeleitet werden.

Für Experimente mit befeuchteten Gasen gilt für die transportierte Stoffmenge des Trägergases k_0 die Gleichung

$$\frac{k_0}{M_c} = \frac{p_0 \dot{V}_0}{R T_M} \quad (2.48)$$

M_c in kgmol^{-1} steht dabei für die molare Masse des Trägergases, T_M in K für die Kalibrierungstemperatur des Massendurchflussreglers und p_0 in Pa für den Kalibrierungsdruck.

Die Feuchte wird mit einem Befeuchter und angeschlossenem Kondensator eingestellt. Die transportierte Feuchtemenge des Wasserdampfes k_w am Ausgang des Kondensators kann mit Gleichung (2.50) beschrieben werden.

$$\frac{k_w}{M_w} = \frac{p_w \dot{V}_k}{RT_k} \quad (2.49)$$

Mit M_w in kgmol^{-1} für die molare Masse des Wassers, \dot{V}_k in m^3s^{-1} für den Volumenstrom des Trägergases + Wasserdampf, p_w in Pa für den Sättigungsdampfdruck des Trägergases bei der Kondensatortemperatur T_k in K.

Für die Summe aus Trägergas und Wasserdampf gilt

$$\frac{k_0}{M_c} + \frac{k_w}{M_w} = \frac{p_k \dot{V}_k}{RT_k} \quad (2.50)$$

mit p_k in Pa für den Gesamtdruck hinter dem Kondensator.

Unter Vernachlässigung des Dampfanteils der Probe gilt im Ofen

$$\frac{k_0}{M_c} + \frac{k_w}{M_w} = \frac{p_f \dot{V}}{RT} \quad (2.51)$$

Hierin bezeichnet p_f in Pa den Gesamtdruck im Ofen, T in K die Ofentemperatur und \dot{V} in m^3s^{-1} den Volumenstrom des Gases im Ofen.

Wird Gleichung (2.48) und Gleichung (2.49) in Gleichung (2.50) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{p_0 \dot{V}_0}{RT_M} + \frac{p_w \dot{V}_k}{RT_k} = \frac{p_k \dot{V}_k}{RT_k} \quad (2.52)$$

Mit dem Gleichsetzen der Gleichung (2.50) und Gleichung (2.51), ergibt sich

$$\frac{p_k \dot{V}_k}{RT_k} = \frac{p_f \dot{V}}{RT} \quad (2.53)$$

Diese Gleichung aufgelöst nach T_k ergibt

$$T_k = \frac{p_k \dot{V}_k T}{p_f \dot{V}} \quad (2.54)$$

Durch Substitution von Gleichung (2.54) in Gleichung (2.52) ergibt sich nach weiterer Umformung die Gleichung

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \frac{T}{T_M} \frac{p_0 p_k}{p_f (p_k - p_w)} \quad (2.55)$$

Unter isobaren Bedingungen gilt $P = p_0 = p_k = p_f$, wobei P der Standarddruck ist. Als Vereinfachung kann dann geschrieben werden

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \frac{T}{T_M} \frac{1}{\left(1 - \frac{p_w}{P}\right)} \quad (2.56)$$

Wird Gleichung (2.56) in die Gleichung für das ideale Gasgesetz

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}} \frac{RT}{M_v} \quad (2.57)$$

eingesetzt, so ergibt sich die Gleichung

$$p_v = \frac{k_v}{\dot{v}_0} \frac{RT_0}{M_v} \left(1 - \frac{p_w}{P}\right) \quad (2.58)$$

Bei mehratomigen Gasspezies muss Gl. (2.58) mit dem Faktor $\left(\frac{1}{\gamma}\right)$ multipliziert werden.

Die Universalgleichung für die Bestimmung von Partialdampfdrücken mit Hilfe der Transpirationmethode lautet dann

$$p_v = \left(\frac{1}{\gamma}\right) \frac{k_v}{\dot{v}_0} \frac{RT_M}{M_v} \left(1 - \frac{p_w}{p_0}\right) \quad (2.59)$$

2.6.2 Ungleichgewichtsverdampfung

Bei Ungleichgewichtsbedingungen wird die Transportrate vom Massenstrom von der Probenoberfläche in den Gasraum bestimmt. Es gilt dabei der Zusammenhang

$$\bar{j}_v = \frac{k_v}{A_p} \quad (2.60)$$

wobei \bar{j}_v der mittlere spezifische Massenstrom, k_v die Transportrate und A_p die Probenoberfläche sind.

Zu unterscheiden sind des Weiteren die Fälle:

- Diffusionskontrollierte Verdampfung mit laminarer Strömung und
- Diffusionskontrollierte Verdampfung mit turbulenter Strömung.

Bei der Verdampfung mit anliegender laminarer Strömung (Bild 2.12) reicht bei hoher Strömungsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit der abdampfenden Spezies in das Trägergas für eine Sättigung der Gasphase nicht mehr aus.

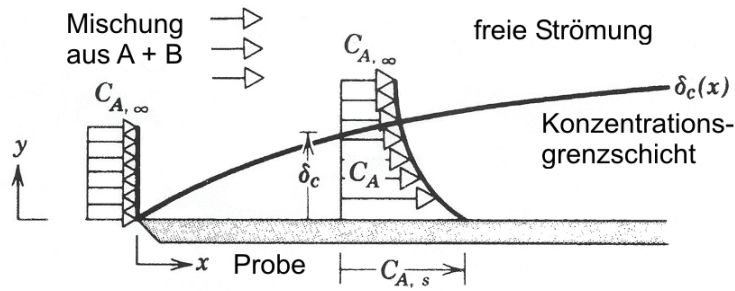


Bild 2.12: Schematischer Verlauf der Konzentrationsgrenzschicht für laminare Strömung [104]

Über der Probe bildet sich eine stationäre Grenzschicht der Dicke δ_c aus, innerhalb derer ein Konzentrationsprofil vorliegt. Die Größe der Grenzschicht wird bestimmt durch den Abstand der Anströmkante (bei einer plattenförmigen Probe) und der Gasgeschwindigkeit. Die Dicke der Grenzschicht im Abstand x zur Anströmkante ist definiert als der Abstand y zur Oberfläche, an dem gilt:

$$\frac{p_{v,0} - p_{v,y}}{p_{v,0} - p_{v,\infty}} = 0,99 \quad (2.61)$$

Für den Massenfluss durch die Grenzschicht im Abstand x gilt nach dem idealen Gasgesetz

$$j_v(x) = \frac{h_x M_v}{RT} (p_{v,0} - p_{v,\infty}) \quad (2.62)$$

Dabei ist $j_v(x)$ in $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ der lokale spezifische Massenfluss, h_x in ms^{-1} der lokale Massenübertragungskoeffizient, $p_{v,0}$ in Pa der Partialdampfdruck der verdampfenden Spezies an der Probenoberfläche und $p_{v,\infty}$ in Pa der Partialdampfdruck der verdampfenden Spezies außerhalb der Grenzschicht. Sowohl Temperatur als auch der Partialdampfdruck werden über die gesamte Probenlänge als konstant angenommen.

Strömungen werden im Allgemeinen mit dimensionslosen Kenngrößen bestimmt. Für die Stoffübertragung an laminaren Grenzschichten wird die Sherwood-Zahl $Sh_{x,\text{lam}}$ eingeführt, die definiert ist als

$$Sh_{x,\text{lam}} = \frac{h_x x}{D} \quad (2.63)$$

Mit der lokalen Sherwood-Zahl $Sh_{x, \text{lam}}$, dem Interdiffusionskoeffizienten D in cm^2s^{-1} und dem Abstand von der Anströmkannte x in cm . Die Sherwood-Zahl ist abhängig von der Reynolds-Zahl Re und der Schmidt-Zahl Sc . Für ebene Platten gilt nach Eckert und Drake [105]:

$$Sh_{x, \text{lam}} = 0.332 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.64)$$

mit $0.6 < Sc < 50$.

Die Reynolds-Zahl und die Schmidt-Zahl sind definiert als

$$Re = \frac{\bar{v}x}{\nu} \quad (2.65)$$

und

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.66)$$

ν steht darin für die kinematische Zähigkeit in m^2s^{-1} , \bar{v} für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in ms^{-1} und D für den Interdiffusionskoeffizienten in m^2s^{-1} . Bei Gasen gilt $Sc < 1$ [106].

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} wird berechnet nach

$$\bar{v} = \frac{Q}{\pi r_R^2} \quad (2.67)$$

mit dem Rohrradius r_R und der Strömungsrate Q .

Unter der Voraussetzung einer laminaren Strömung über der gesamten Probenoberfläche kann der Schwerpunktsatz

$$\bar{h} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} h_x dx \quad (2.68)$$

in der Form

$$\bar{h} = 2h_L \quad (2.69)$$

verwendet werden.

Mit Gleichung (2.64) und Gleichung (2.69) folgt

$$Sh = 0.664 Re_L^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.70)$$

Aus Gl. (2.64), (2.69) und Gl. (2.70) folgt für den mittleren Massenübertragungskoeffizienten

$$\bar{h} = 0.664 \left(\frac{D^4}{\nu} \right)^{1/6} \left(\frac{\bar{v}}{L} \right)^{1/2} \quad (2.71)$$

Mit Gleichung (2.67) eingesetzt in Gleichung (2.62) ergibt sich:

$$\bar{j}_v = 0.664 \frac{M_v P_v}{r_R R T} \left(\frac{\rho D^4}{\mu} \right)^{1/6} \left(\frac{\dot{v}}{\pi L} \right)^{1/2}. \quad (2.72)$$

Bei Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit geht die laminare Strömung in eine turbulente Strömung über (Bild 2.13). Unterhalb der turbulenten Strömung bildet sich ein Grenzfilm aus, wobei die Strömung direkt oberhalb der Probe als laminar angesehen werden kann.

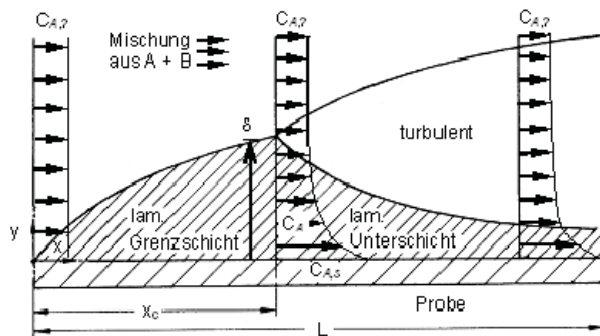


Bild 2.13: Schematischer Verlauf des Strömungsprofils an der Probe bei turbulenter Strömung nach [106]

Der Übergang von einer laminaren zu einer turbulenten Strömung ist abhängig von der Reynoldszahl, die üblicherweise in der Größenordnung zwischen $5 \cdot 10^5$ und 10^6 liegt. Der genaue Wert hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab. Des Weiteren verursachen weitere Einbauteile wie Probenhalter oder Schüttungen ein Ablösen der laminaren Strömung. Bei $Re < 2300$ kann aber im Allgemeinen von einer laminaren Strömung ausgegangen werden.

Bei sehr großen Strömungsgeschwindigkeiten stellt die Verdampfung von der Probenoberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Bild 2.11, Bereich 3b). Der Massenstrom ist dabei unabhängig von der Strömungsrate. Die Verdampfung kann nach der Knudsen-Hertz-Langmuir-Gleichung berechnet werden [107].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Beschichtungsverfahren

3.1.1 Nasspulverspritzen

Das Nasspulverspritzenverfahren (*Wet Powder Spraying, WPS*) ist ein einfaches und kostengünstiges Beschichtungsverfahren. Das feinkörnige Pulver wird in einer Suspension aus Ethanol und Dispergiermittel (Dolapix ET 85) homogenisiert und über einen Spritzkopf definiert auf das Substrat aufgesprüht. Der Spritzdruck zerstäubt die Flüssigkeit. Es entsteht ein Sprühkegel mit homogener Tropfengrößenverteilung. Unmittelbar vor dem Materialauftrag wird der Suspension Binder (Polyvinylacetat, PVAC) hinzugefügt, der bei der anschließenden Wärmebehandlung abdampft. In Bild 3.1 ist die Anlage des Instituts für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1) des Forschungszentrums Jülich abgebildet.

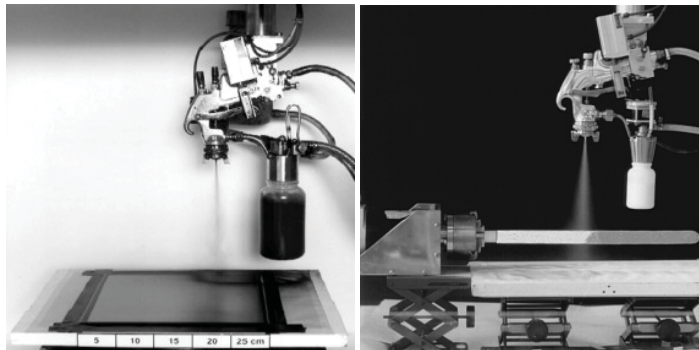


Bild 3.1: Nasspulverspritzanlage für planare und tubulare Brennstoffzellen des Forschungszentrum Jülich.

3.1.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das atmosphärische Plasmaspritzverfahren ist ein thermisches Spritzverfahren. Im Plasmabrenner wird durch das Anlegen einer Spannung zwischen der Anode und der

Kathode ein Lichtbogen erzeugt. Durch diesen Lichtbogen wird ein Gas geleitet, wodurch dieses ionisiert wird. Aufgrund der anschließenden Dissoziation des Gases wird ein hochaufgeheiztes (15000 K, [108]), elektrisch leitendes Gas erzeugt – das sogenannte Plasma. Das aufzuspritzende Pulver wird durch das ionisierte Gas geleitet und schmilzt dabei auf. Der Heißgasstrom transportiert die aufgeschmolzenen Pulverteilchen und transportiert sie auf das kalte Substrat, auf dem diese erstarren. Entscheidend für die Schichtqualität sind die kinetische und thermische Energie des Plasmas. Ein Vorteil des atmosphärischen Plasmaspritzens besteht darin, dass in normaler Umgebungsluft gearbeitet werden kann und somit aufwändige Technik zur Erlangung eines Hochvakuums entfällt [109, 110].

3.1.3 Vakuum-Plasmaspritzverfahren

Das Vakuum-Plasmaspritz-Verfahren (*vakuum plasma spraying, DC-VPS*) ermöglicht das Aufbringen von Schichten mit hoher Dichte, Reinheit und Festigkeit bei gleichzeitiger guter Anbindung an das Substrat. In Bild 3.2 ist die Plasmakammer des Gleichstrom Vakuum Plasmaspritzgerätes mit Roboter geführter Plasma Pistole zu sehen. Der Unterschied zum atmosphärischen Plasmaspritzen besteht in der Verwendung von Vakuum bzw. Inertgasatmosphäre (typisch etwa 50 mbar), womit eine Oxidation des Substrates, bzw. des Pulvers vermieden wird.

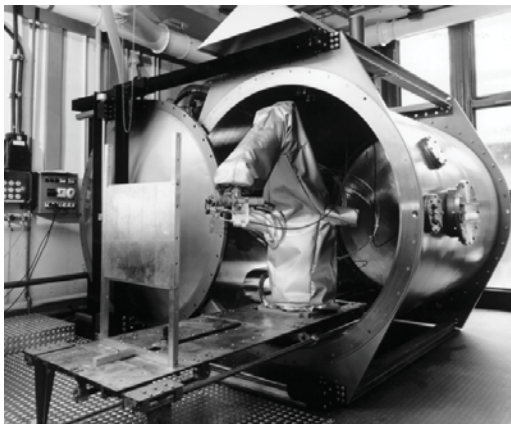


Bild 3.2: Bild der Vakuum Plasma Spritzkammer des DLR.

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Gefügeanalyse einer Probe wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM bzw. engl. *Scanning Electron Microscopy, SEM*) durchgeführt. Dazu wurde das Rasterelektronenmikroskop vom Typ Supra 50 VP (Zeiss, Oberkochen, Germany) verwendet. Bei diesem Verfahren wird eine Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Durch die Detektion der Rückstreuelektronen (engl. *Backscattered Electrons, BSE*) werden Bildinformationen über die Verteilung eines Elementes in einer Probe erhalten, wobei Elemente mit hoher Atommasse dunkel, mit niedriger Atommasse hell erscheinen [111].

Für die Bestimmung einer chemischen Zusammensetzung an einer bestimmten Probenoberfläche wird ein energiedispersiver Röntgendetektor vom Typ INCA Energy (Oxford Instruments, Halifax, UK) eingesetzt (EDX-Analysen). Mit diesem werden die Atome an der Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls zur Aussendung einer charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt. Diese Strahlung kann detektiert und einem Element zugeordnet werden.

3.2.2 Laser Profilometer

Um die Oberflächenmorphologie (Rauigkeit) einer Probe zerstörungsfrei bestimmen zu können, wurde ein Laser Profilometer (UBM) verwendet. Die Methode beruht darauf, dass die Reflektion eines Laserstrahls ($\lambda = 670 \text{ nm}$) zur Berechnung der vertikalen Position der Oberfläche mit einer Auflösung von $< 0.01 \text{ }\mu\text{m}$ genutzt wird. Die Bestimmung einer 3D-Oberfläche erfolgt mit einer Geschwindigkeit bis zu 12 mms^{-1} bei einer maximalen Frequenz von 10 Hz.

3.2.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle (ICP-MS, engl. *Inductively coupled plasma source mass spectrometry*) ist eine sehr empfindliche Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung von Elementen in Lösungen. Der schematische Aufbau ist in Bild 3.3 dargestellt. Die in den Lösungen enthaltenen

chemischen Verbindungen werden mittels eines Plasmas in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt und mit hohem Ionisierungsgrad ($> 90\%$) ionisiert. Die positiv geladenen Teilchen werden in das Hochvakuum des Massenspektrometers extrahiert und über ihr Masse- bzw. Ladungsverhältnis getrennt. Detektiert werden diese mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) [112].

Für die Analyse ist das Gerät Elan6000 (Perkin-Elmer, Sciex Corp., Norwalk (USA)) verwendet worden. Die Lösungen werden dabei mit zwei verschiedenen Verdünnungsgraden analysiert. Als interner Referenzstandard wird ^{103}Rh verwendet. Die vorbereiteten Probelösungen werden mit destillierter Salpetersäure (HNO_3 subboiled) stabilisiert. Die Bestimmung der Elementkonzentration bei Cr erfolgt über das Isotop ^{50}Cr , da die häufiger vorkommenden Cr-Isotope ^{52}Cr und ^{53}Cr aufgrund starker Interferenzen mit $^{51}\text{ClO-}$ und $^{52}\text{HClO-}$ Molekülen nicht verwendet werden können. Dieses Verfahren ermöglicht eine Multielement-Konzentrationsbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich.

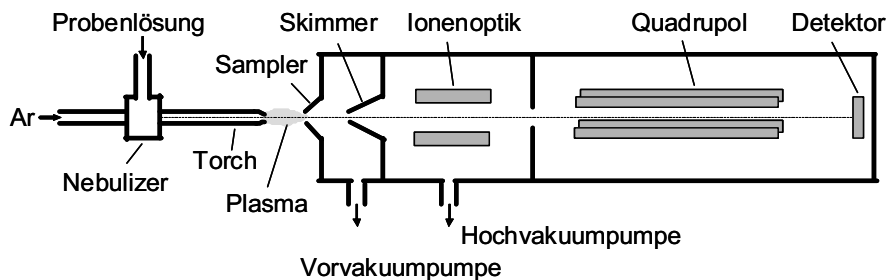


Bild 3.3: Schematische Abbildung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppelter Plasmquelle

3.2.4 Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit Hilfe der Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird die Elementarzusammensetzung der verwendeten Stähle ermittelt. Bei der Atomemissionsspektroskopie werden die zu untersuchenden Substanzen zunächst mit Hilfe verschiedener Säuren in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit wird anschließend in einem induktiv gekoppelten Argonplasma (*Inductively Coupled Plasma (ICP)*) zerstäubt. Durch

Aufnahme von Energie aus diesem Plasma werden die Elektronen angeregt und fallen unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung in ihren Grundzustand zurück. Das ermittelte Spektrum wird auf ein Spektrometer übertragen und mit Hilfe einer Vergleichslösung analysiert [113]. Die Chromatidampfraten sind mit einer Transpirationsanlage durchgeführt worden. Für Messungen stehen 2 Öfen mit jeweils 4 Arbeitsrohren zur Verfügung, die individuell gesteuert werden.

3.2.5 Transpirationsanlage

Versuchsaufbau und Durchführung

In Bild 3.4 ist der schematische Aufbau der Transpirationsanlage gezeigt.

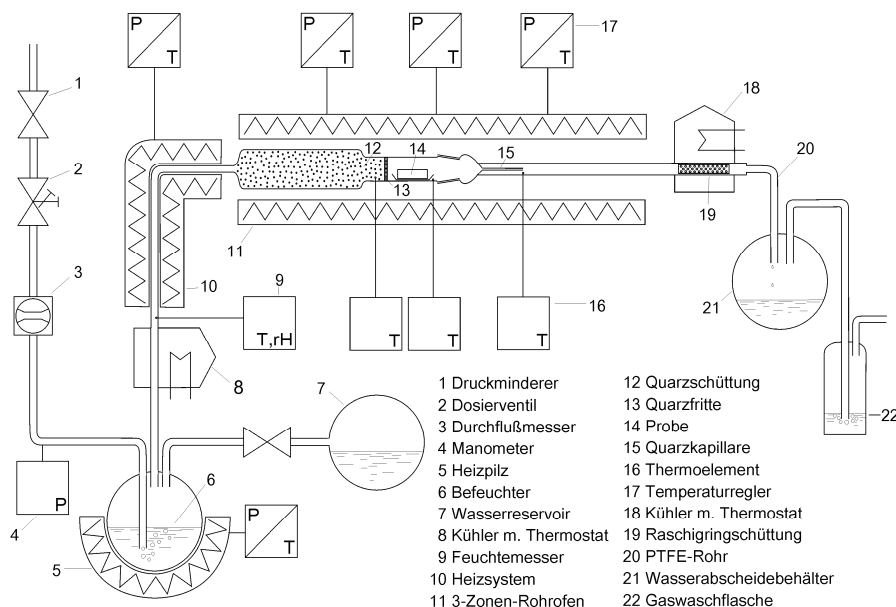


Bild 3.4: Schematischer Aufbau der Transpirationsanlage.

Die Strömungsrate des Trägergases wird über Massendurchflussregler (3) (Typ 5850TR, Brooks Instrument B.V. Veenendaal, Niederlande) mit dem Steuergerät zweier 4-Kanal Flowcomputer (Typ WMR 4000, Westphal Mess- und Regeltechnik GmbH, Ottobrunn) vorgegeben. Eine regelmäßige Kalibrierung der Massendurchflussregler erfolgte mittels eines Volumenstrommessgerätes (DryCal Defender 500 Serie, Bios International, Butler, USA). Als Trägergas wird wasser-, öl- und partikelfreie Druckluft eingesetzt. Der

Eingangsdruck des Massendurchflussreglers wird über ein Dosierventil (2) eingestellt. Der Ausgangsdruck beträgt 1 bar. Das Trägergas wird durch einen Befeuchter geleitet. Dieser besteht aus einem mit destilliertem Wasser gefüllten Glaskolben (6) und einer Heizhaube (5) (Serie HR, Horst GmbH, Lorsch), die das Wasser erhitzt. Der mit dem Gasstrom transportierte Wasserdampf wird anschließend mit Hilfe von Gegenstromkühlern, die über Thermostaten (8) (Typ C10/K15, ThermoHaake, Karlsruhe) gespeist werden, auf eine definierte Temperatur zurückgekühlt. Auf diese Weise wird der gewünschte Sättigungsdampfdruck eingestellt. Die Abhängigkeit der Sättigungsdampfdrücke von der Temperatur kann Tabellenwerken entnommen werden [114]. Zur Überprüfung der eingestellten Feuchte wird ein Feuchtemesssensor (9) (Typ Hygroclip SC05, Rotronic AG, Basserdorf, Schweiz) verwendet.

Die Rohrleitungen bestehen aus Edelstahl, welche über Heizbänder (10) (Typ HBS, Horst GmbH, Lorsch) beheizt werden, um eine nachfolgende Kondensation des Wasserdampfes zu unterbinden. Diese werden mit Hilfe von Thermoelementen (NiCr/Ni, Rössel Messtechnik GmbH, Werne) und Temperaturreglern (Typ 2132, Eurotherm Limited, Worthing, Großbritannien) auf Temperaturen zwischen 90 °C und 100 °C gehalten. Der Ofen (11) (Thermo-STAR, Aachen) besteht aus vier Rohrkammern mit jeweils drei unabhängigen Heizzonen (17), die mit einer Heizrate von 20 Kmin⁻¹ betrieben werden.

Das Reaktionsrohr ist für die angestrebten Temperaturen aus reinem Quarzglas gefertigt. Um eine bessere Handhabung zu erzielen, besteht das Rohr aus zwei Teilen (Bild 3.5). Der erste Teil beinhaltet eine Quarzglasschüttung (12), eine Quarzfritte (13) und die Probenkammer (14) mit einem Innendurchmesser von 26 mm und einer Länge von 160 mm. Die Quarzglasschüttung dient zur Vorwärmung des Trägergases, um eine homogene Reaktionstemperatur einzustellen. Die Glasfritte verhindert eine Rückdiffusion des Trägergases entgegen der Strömungsrichtung.

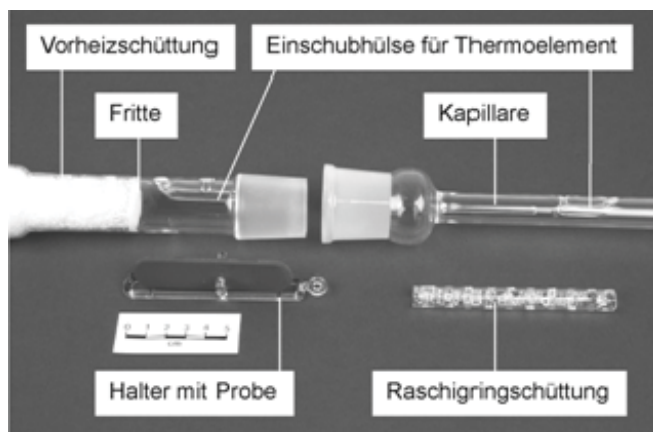


Bild 3.5: Übersichtsbild des Reaktionsrohres mit Details

Der zweite Teil besteht aus einer Quarzkapillare (15) und einem Kondensationsbereich. Die Kapillare hat einen Innendurchmesser von 1.5 mm und eine Länge von 50 mm. Sie dient zur Vermeidung einer Rückdiffusion des Trägergases in den Reaktionsraum. Der Kondensationsbereich weist einen Innendurchmesser von 12 mm und eine Länge von 580 mm auf. Die beiden Teile werden über eine Schliffverbindung zusammengesetzt. Zur besseren Abscheidung der Gasmoleküle wird eine Raschigringschüttung aus Quarzglas (19) in den hinteren Teil des Kondensationsrohres eingesetzt. Zusätzlich wird das Kondensationsrohr im Gegenstromverfahren auf 5 °C mit einer Wasserkühlung (18) heruntergekühlt. Hier kommt ein Kryostat (MS/FP50, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach) mit hoher Leistung zum Einsatz, welcher in der Lage ist, alle 8 Rohre gleichzeitig kühlen zu können. Das kondensierte Wasser wird über einen Teflonschlauch (20) in einen Glaskolben (21) überführt und im Anschluss an das Experiment ebenfalls analysiert.

Die Temperatur im Reaktionsrohr wird während des Experimentes mit drei Thermoelementen (NiCr / Ni mit Inconelmantel, Rössel Messtechnik GmbH, Werne) überwacht und mit der Datalogger Software (Typ Datalog 32, HWH-Messtechnik, Jülich) aufgezeichnet. Die Positionen der Thermoelemente befinden sich in Einschubhülsen aus Quarzglas jeweils vor, über und hinter der Probe.

Das strömende Gas wird hinter dem Versuch durch eine Waschflasche (22), gefüllt mit Silikonöl (Wacker-Chemie GmbH, München), geleitet, die eine Diffusionssperre für Luft bei Experimenten unter reduzierenden Bedingungen darstellt. Weitere Abdichtungen der

Verbindungsgebiete, die nur niedrigen Temperaturen ausgesetzt sind, erfolgt durch eine Abdichtungsfolie (Parafilm „M“, Pechiney Plastic Packaging, Chicago, USA).

Für Messungen mit erhöhten Feuchtegehalten ist die Wassereinspritzung der Anlage umgestellt worden. Für die höheren Feuchtebereiche sind Mikropumpen (Vimecon, Herzogenrath, Deutschland) eingesetzt worden, die das Wasser direkt in die heiße Zone des Ofens einspritzen. Die verbrauchte Wassermenge ist durch das Abwiegen des Wasservorratsgefäßes vor und nach der Messung ermittelt worden.

Die Auslagerungszeit pro Thermozyklus ist materialabhängig, da für die spätere Analyse mit ICP-MS eine absolute Menge an Chrom von wenigen μg mindestens benötigt wird. Bei unbeschichteten Stählen verdampfen in den ersten Stunden für die Analysenmethode nachweisbare Mengen an Chrom, während bei beschichteten Stählen die verdampfte Chrommenge geringer ist und entsprechend eine längere Verweildauer gewählt werden muss. Spätestens wenn sich Verfärbungen an dem Reaktionsrohr zeigen ist jedoch die Analysemenge mehr als ausreichend. Diese Ablagerungen können je nach Modifikation des Chroms bräunlich oder grünlich schimmern und lagern sich insbesondere im Reaktionsrohr zwischen Ofenwand und Kühlung ab. In Bild 3.6 sind zwei Beispiele für sichtbare Chromablagerungen gezeigt. Während in Bild 3.6 a) deutlich die grüngelbe und braune Verfärbung erkennbar ist, in Bild 3.6 b) nur ein schwacher brauner Schimmer zu erkennen. Dieser enthält jedoch schon hinreichende Mengen an Chrom zur Analyse. Je deutlicher die Verfärbung zu sehen ist, desto schwieriger und aufwändiger wird der anschließende Lösungsprozess.

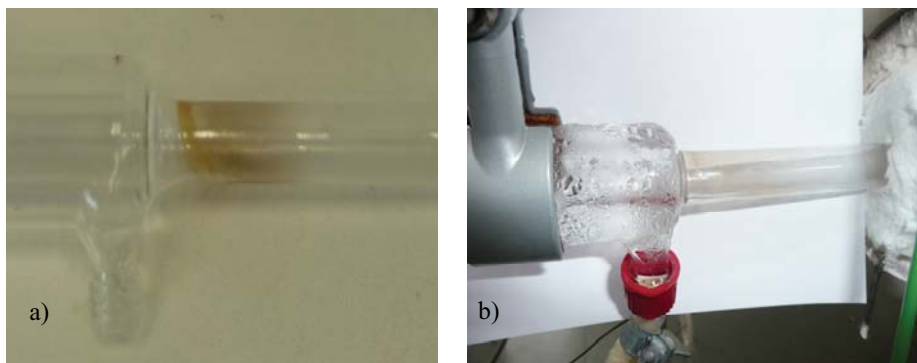


Bild 3.6: Chromhaltige Ablagerungen im Reaktionsrohr

Analyse

Das im Kondensationsrohr und in der Raschigringschüttung befindliche Kondensat wird mit Säuren unter vorsichtiger Erwärmung aufgelöst. Die Rohre werden mit Reinstwasser (18.2 M Ω cm Restleitfähigkeit, Gerät Milli-Q Plus, Millipore Corp., Billerica, USA) nachgespült und mit dem aufgefangenen Kondensat (Bild 3.4, (21)) in einen Messkolben gegeben. Entsprechend ihres Volumens von 25, 50, 100 oder 200 ml werden diese dann mit Reinstwasser aufgefüllt. Als Säure wird Salzsäure (HCl 30 % „Suprapur“, Merck, Darmstadt), Perchlorsäure (HClO₄ 70 % „Suprapur“, Merck, Darmstadt) und Flusssäure (HF 48 % „pro analysi“, Merck, Darmstadt) verwendet.

Während HCl und HClO₄ Chrom auflöst [115, 116] werden noch vorhandene Rückstände mit Flusssäure gelöst. Die mit den Säuren gewonnenen Lösungen werden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) analysiert.

3.3 Auswahl, Herstellung und Vorbereitung der Proben

3.3.1 Pulversynthese

Die untersuchten Pulver aus dem Mn-Cr-System und dem Mn-Cr-Co-Fe-System sind mit der Pechini-Methode hergestellt worden [117, 118]. Bei dieser Methode werden Nitratsalze mit Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Ethylenglycol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) und destilliertem Wasser vermischt. Bei anschließender Erhitzung des Gemisches entsteht ein Gel, das bei weiterer Temperaturerhöhung einen festen Polymerschäum, den sogenannten Precursor, bildet. Nach dieser Homogenisierung und Trocknung wird der Schäum bei 600 – 900 °C für 5 h kalziniert.

In Tabelle 3.1 sind die eingesetzten Nitratmengen angegeben.

Tabelle 3.1: Materialeinsatz für die Spinellherstellung

	Mn-Nitrat	Co-Nitrat	Cr-Nitrat	Fe-Nitrat	Zitronensäure
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.5}$	35.69	18.81	0.00	73.11	162.98
$\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_{0.5}$	35.81	18.87	10.38	62.87	163.52
$\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{0.5}$	35.93	18.94	20.83	52.57	164.07
$\text{Cr}_{0.6}\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.5}$	36.05	19.00	31.35	42.2	164.62
$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.5}$	36.17	19.06	41.94	31.75	165.17
$\text{Mn}_{1.4}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.5}$	45.48	18.83	0.00	57.51	163.17
$\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.5}$	39.08	18.88	10.38	57.66	163.58
$\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{1.0}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.5}$	32.65	18.93	20.82	57.8	164.00
$\text{Cr}_{0.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.5}$	26.19	18.98	31.31	57.95	164.42
$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.5}$	16.69	19.03	41.85	58.1	164.84
Mn_2CrO_4	66.68		53.15		167.46
$\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	50.33		80.24		168.55

3.3.2 Chrombasislegierungen und ferritische Chromoxidbildner

Für die Untersuchungen sind sowohl Chromoxidbildner, wie die ODS-Legierung Ducrolloy, als auch ferritische Stähle wie Crofer22APU, IT-11 und F17 TNB ausgewählt worden. Während die ferritischen Stähle für Temperaturen um 800 °C ausgelegt sind, ist die ODS-Legierung Ducrolloy aufgrund des hohen Chromgehaltes für Temperaturen um 900 °C geeignet. In Tabelle 3.2 sind die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Stähle aufgeführt. Die in Gew.-% angegebenen Werte wurden durch ICP-OES-Analysen bestimmt. Die Bezeichnung Bal. ist die rechnerische Differenz bis zu 100 %. Die Materialien CroferH und F17 TNB+Y sind neu entwickelte Interkonnektorstähle, die mit Zugabe von reaktiven Elementen eine dichte Oxidschicht an der Oberfläche ausbilden.

Tabelle 3.2: Chemische nominelle Zusammensetzung der untersuchten Interkonnektorstähle in Gew.-% (ICP-OES)

Bezeichnung	Charge	Hersteller	Fe	Cr	Al	Si	Mn	Ti	Y	C	N	Sonstige
Crofer22APU	KMT	V	Bal.	22.2	0.02	0.03	0.46	0.06	-	0.002	0.004	La 0.07, Ni 0.02
CroferH	KUA	V	Bal.	22.3	0.009	0.24	0.43	0.06	-	<0.002	0.007	La 0.06, W 2.02, Nb 0.48
F17 TNB		I	Bal.	17.5	-	0.6	0.24	0.14	-	0.17	0.02	Nb 0.47, Mo 0.08
F17 TNB+Y		I	Bal.	18.1	<0.01	0.18	0.17	0.11	0.006	0.006	0.0055	Nb 0.4, Mo 0.08
IT-11		P	Bal.	26.4	0.02	0.01	0.34	0.28	0.008	0.01	0.004	Mo 1.9, Ni 0.016
IT-M		P	Bal.	26	0.03	0.01	0.04	0.20	0.25	0.01	0.004	Mo 1.9, Ni 0.016
Ducolloy (ODS)	CFY	P	5.5	Bal.	-	-	-	-	0.48	0.01	0.01	-
1.4520	LLB	N	Bal.	17.7	0.01	0.27	0.23	0.34	-	-	-	Ni 0.19, Mo 0.02 Nb 0.02
1.4845	LKZ	N	Bal.	24.2	-	0.37	0.85	0.03	-	-	-	Ni 19.1
1.4509	LKD	J	Bal.	17.4	0.02	0.12	0.46	0.09	-	-	-	Ni 0.24
CroferH	MEC	J	Bal.	23.6	0.01	0.2	0.4	0.3	-	-	-	La 0.08, W 1.9
Crofer22APU	LML	V	Bal.	22.7	0.01	0.01	0.42	0.07	-	-	-	La 0.1

N = Thyssen Krupp Nirosta GmbH (Deutschland)

V = Thyssen Krupp VDM GmbH (Deutschland)

I = Imphy Ugine Precision (Frankreich)

J = FZJ GmbH

P = Plansee AG (Österreich)

3.3.3 Probenvorbehandlung

Für die Transpirationsexperimente wurde Proben spezieller Geometrie aus dem Grundmaterial mit Wasserstrahlschneiden und Schleifen herausgearbeitet. Die Form zeigt abgerundete Kanten. Die Länge der Proben beträgt üblicherweise 80 mm bei einer Breite von 20 mm und einer Dicke zwischen 0.1 und 2.5 mm.

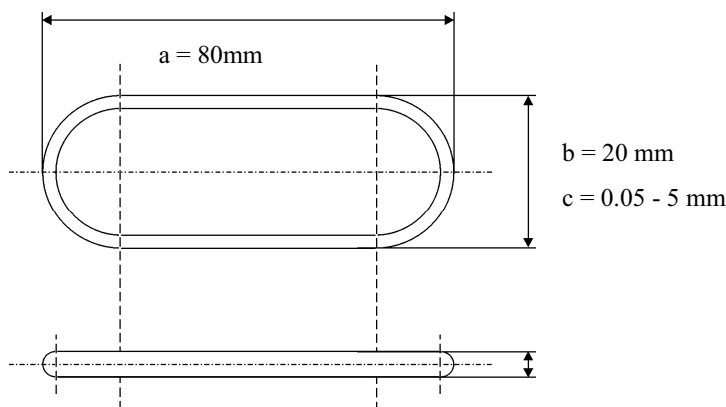


Bild 3.1: Geometrie der Proben für Verdampfungsmessungen

Der Grund für diese Geometriewahl liegt darin, dass scharfe Kanten vermieden werden sollen, um ein Abplatzen und Aufreißen der gebildeten Oxidschicht bzw. der aufgetragenen Schutzschichten zu vermeiden.

Die Probenoberflächen werden mit SiC-Schleifpapier in der Reihenfolge der Körnungen P80, P120, P240, P400, P800 und P1200 geschliffen und anschließend mit Ethanol sorgfältig gereinigt und getrocknet. Somit ist gewährleistet, dass immer vergleichbare Oberflächengüten der Proben eingestellt werden. Für die Verdampfungsrate wird die Probenoberfläche wie folgt berechnet:

$$A_{\text{Oberfläche}} = \frac{\pi}{2} (b - c)(\pi c + (b - c)) + \pi c(a - b) + 2(b - c)(a - b) \quad (3.1)$$

Die Herleitung der Gleichung ist im Anhang A zu finden.

3.4 Beschichtungen

3.4.1 Vakuum-Plasmaspritzen

Es sind Ducrolloy-Proben der Charge CFY (Plansee SE, Österreich) auf Chromverdampfung untersucht worden, die im Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum mit Hilfe des Gleichstrom-Vakuum-Plasmaspritzverfahrens beschichtet worden sind [119]. Als Schichten wurden $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) (Korngrößen zwischen 10 μm und 40 μm), und $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (MCF) (Korngrößen zwischen 5 μm und 40 μm) aufgebracht.

Vor der Beschichtung sind die Proben sandgestrahlt und für 10 min mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt worden. Anschließend wurden die Proben auf einen Substrathalter befestigt und in die Vakuumkammer eingebracht. Die Vakuumkammer ist bis zu einem Druck von 5 mbar evakuiert und mit Argon bis zum Spritzdruck von 100 mbar geflutet worden. Das Substrat wurde mit dem Plasma vorgeheizt und beim Erreichen der optimalen Temperatur beschichtet. Damit alle Seiten der Proben beschichtet werden können, werden diese manuell nach jedem Beschichtungsschritt gewendet.

3.4.2 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Die plasmagespritzten Schutzschichten aus $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ -Pulver (MCF) auf Crofer22APU, CroferH, IT11 und F17TNB wurden im Institut für Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1) des Forschungszentrums Jülich aufgebracht [91, 120, 121].

Die Schichten sind mit einem Triplex 1 Brenner mit 21 kW Brennerleistung und einem Brennerabstand von 80 mm aufgebracht worden. Als Prozessgas wurde Ar/He 20/18 slpm (Standardliter pro Minute) eingestellt.



Bild 3.2: Foto einer APS-Anlage mit Roboter (orange) [122]

3.4.3 Nasspulverpritzverfahren

Als Schichten sind Mn_3O_4 -Pulver und $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ -Pulver (MCF) sowie Kontaktschichten (LCC10 und LCC13) appliziert worden. Die Zusammensetzung der Schichten unterliegt der Geheimhaltung. Als Substratmaterial sind F17 TNB, Crofer22APU, CroferH und IT-11 ausgewählt worden.

Bei der Suspensionsherstellung wurde das pulverförmige Beschichtungsmaterial mit Ethanol, Mahlkugeln aus ZrO_2 und Dispergiermittel (Dolapix ET 85) gemischt und 48 h auf der Rollbank gemahlen. Das Mahlen stellt die gewünschte Korngrößenverteilung sicher. Nach dem Abtrennen der Mahlkugeln wird weiteres Dispergiermittel sowie Binder (Polyvinylacetat, PVAC) hinzugegeben und homogenisiert.

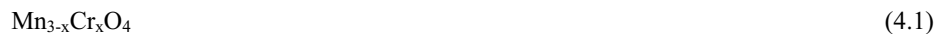
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Grundlegende Betrachtungen

4.1.1 Partialdampfdruckbestimmung

Zur Grundcharakterisierung möglicher Schutzschichtzusammensetzungen sind die Partialdampfdrücke von Spinellen ermittelt worden.

Aus dem Mangan-Chrom-Oxidsystem (Schutzschichtzusammensetzung für Mn_3O_4 -Pulver) sind Pulver nach Gleichung (4.1) hergestellt worden:



wobei für x Werte von 1, 1.5 und 2 eingesetzt werden.

Aus dem Mangan-Kobalt-Eisen-Oxidsystem (Schutzschichtzusammensetzungen für MCF-Pulver) sind Pulver mit ansteigendem Chromanteil und abnehmendem Eisen- bzw. Mangananteil (Gleichung (4.2) und Gleichung (4.3)) hergestellt worden.



und



mit $0 < x < 0.8$ mit einer Schrittweite für x von 0.2.

Für die Messung der Cr-Partialdampfdrücke sind Gleichgewichtsbedingungen (Strömungsraten 80 mlmin^{-1}) eingestellt worden. Die Pulver sind bei 800°C unter einer definierten Feuchte von $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ für 100 h ausgelagert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zu sehen sind dort die Versuchsbedingungen wie

Ergebnisse und Diskussion

Temperatur und Feuchtegehalt ($p(\text{H}_2\text{O})$) sowie die verdampfte Menge an Chrom mit dem berechneten Partialdampfdruck $p(\text{Cr})$ sowie den ermittelten Fehler $\Delta p(\text{Cr})$.

Die Partialdampfdrücke von Mangan-Chrom-Spinellen zeigen über die ermittelten Zusammensetzungen eine höhere Aktivität zur Chromverdampfung als Spinelle aus dem Mangan-Kobalt-Eisen-Oxidsystem. Die Dampfdrücke von Chrom sind um etwa eine Größenordnung niedriger. Dies bedeutet, dass eine Chromrückhalteschicht aus dem Mangan-Kobalt-Eisen-Oxidsystem verbesserte Chromabdampfraten aufweisen sollte als mit dem reinen Mangan-Chrom-Oxidsystem, welches sich bei der Verwendung von Mn_3O_4 als Schutzschicht ausbildet.

Tabelle 4.1: Daten zur Gleichgewichtsmessung an Pulvern verschiedener Zusammensetzungen, wie sie sich aus den hier untersuchten Schichtsystemen bilden könnten.

	T / °C	P(H ₂ O) / Pa	m(Cr) / µg	p(Cr) / Pa	Δp(Cr) / Pa
Mn ₃ O ₄	800	1.96·10 ³	4.2 ± 0.2	3.75·10 ⁻⁴	6.33·10 ⁻⁵
Mn ₂ CrO ₄	800	1.96·10 ³	21.9 ± 0.8	1.95·10 ⁻³	3.27·10 ⁻⁴
Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄	800	1.96·10 ³	16.0 ± 0.3	1.43·10 ⁻³	2.12·10 ⁻⁴
MnCr ₂ O ₄	800	1.96·10 ³	31.9 ± 0.2	2.84·10 ⁻³	3.90·10 ⁻⁴
Cr ₂ O ₃	800	1.96·10 ³	114.0 ± 0.7	1.02·10 ⁻²	1.41·10 ⁻³
Mn _{1.1} Fe _{1.4} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	0.00 ± 0.0	0.00	0
Cr _{0.2} Mn _{1.1} Fe _{1.2} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	18.45 ± 0.2	1.65·10 ⁻³	4.46·10 ⁻⁴
Cr _{0.4} Mn _{1.1} Fe _{1.0} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	1.2 ± 0.4	1.07·10 ⁻⁴	6.42·10 ⁻⁵
Cr _{0.6} Mn _{1.1} Fe _{0.8} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	72.8 ± 0.5	6.50·10 ⁻³	9.79·10 ⁻⁴
Cr _{0.8} Mn _{1.1} Fe _{0.6} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	67.7 ± 1.5	6.05·10 ⁻³	1.22·10 ⁻³
Mn _{1.4} Fe _{1.1} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	0.00 ± 1	1.65·10 ⁻⁴	2.64·10 ⁻⁵
Cr _{0.2} Mn _{1.2} Fe _{1.1} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	3.50 ± 0.2	3.12·10 ⁻⁴	4.60·10 ⁻⁵
Cr _{0.4} Mn _{1.0} Fe _{1.1} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	1.35 ± 0.1	1.20·10 ⁻⁴	1.69·10 ⁻⁵
Cr _{0.6} Mn _{0.8} Fe _{1.1} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	8.05 ± 0.1	7.18·10 ⁻⁴	1.04·10 ⁻⁴
Cr _{0.8} Mn _{0.6} Fe _{1.1} Co _{0.5}	800	1.96·10 ³	8.40 ± 0.2	7.50·10 ⁻⁴	1.08·10 ⁻⁴

4.1.2 Reproduzierbarkeit

Die Genauigkeit der Anlage ist in vorigen Arbeiten [123, 124] mit der Bestimmung der Partialdampfdrücke von Silber ermittelt worden. Dazu wurde Silberpulver im Gleichgewichtsgasstrom ausgelagert. Aus der verdampften Silbermenge konnte der Ag-Partialdampfdruck bestimmt werden, der sehr gute Übereinstimmung mit Literaturwerten zeigt. Verdampfungsreaktionen von Legierungen mit und ohne Beschichtungssystem sind, aufgrund mehratomiger Spezies, kompliziert und noch nicht vollständig verstanden. Aufgrund unterschiedlicher Legierungszusätze in den Proben können geringe Abweichungen und Inhomogenitäten in der Zusammensetzung zu Variationen in der lokalen Chromverdampfung führen, da dabei entscheidend die Aktivität der einzelnen Elemente beeinflusst werden kann. Einfluss auf die Chromverdampfung hat auch die Oberflächenrauigkeit der Proben. In der vorliegenden Arbeit sind die Chromverdampfungsraten mit der makroskopischen Oberfläche der Probe ermittelt worden, da die tatsächlichen Oberflächen nur schwer erfassbar sind. Bei Stählen werden die Oberflächen für eine bessere Vergleichbarkeit mit SiC-Papier bis zu einer Feinheit von P1200 geschliffen. In Bild 4.1 sind die Mittelwerte der Chromverdampfungsraten über 200 h und 5 Thermozyklen bei 800 °C an Luft aufgetragen. Thermozyklen entstehen dadurch, dass für die Auswertung eines Messpunktes der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt wird und ein neues Arbeitsrohr eingesetzt wird.

Zu sehen ist, dass Abweichungen verursacht durch Inhomogenitäten der Legierung oder Abplatzen der sich bildenden Chromoxidschichten eine Schwankung um den Faktor 2 aufweisen können. In den angegebenen Fehlerbalken sind die Fehleranalysen der chemischen Untersuchung berücksichtigt. Die Ermittlung eines Gesamtfehlers ist aufgrund der geringen Anzahl der Proben und den aufwendigen Messverfahren schwierig zu erstellen. Da jedoch Chromrückhalteschichten erforderlich sind, die um 2 - 3 Größenordnungen unter den Werten eines unbeschichteten Stahls liegen, spielen Abweichungen um den Faktor 2 - 3 in der Praxis nur eine untergeordnete Rolle.

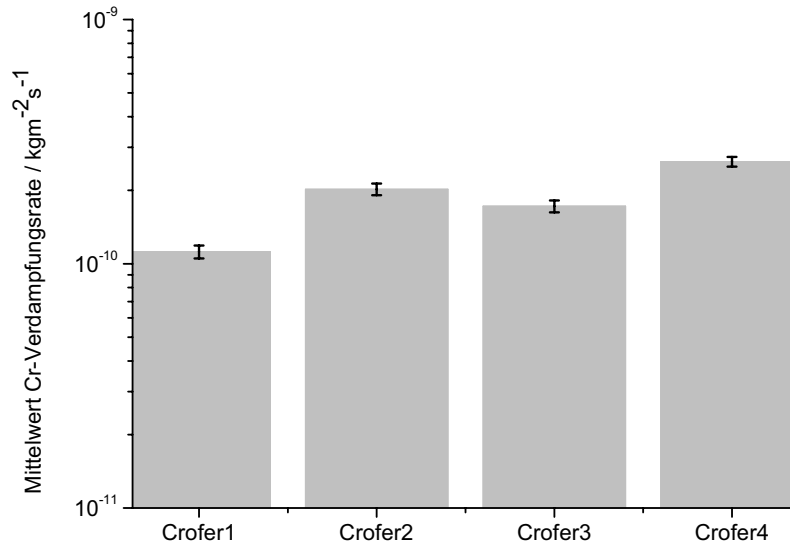


Bild 4.1: Mittelwert der Cr-Verdampfungsrates von 4 Crofer22APU-Proben nach 5 Thermozyklen bei 800 °C und einer Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

4.1.3 Gasgeschwindigkeitsabhängige Verdampfung

Die Flussratenabhängigkeit der Chromverdampfung an reinem Cr_2O_3 ist von Stanislawski untersucht worden [66]. In dieser Arbeit ist die Abhängigkeit der Chromverdampfung von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases am Beispiel von Crofer22APU, sowie beschichteten Crofer22APU in Verbindung mit einer stacktypischen Zusammensetzung der Schutzschicht (Mn_3O_4 + LCC10) untersucht worden. Zwei Proben sind einer simulierten Stackfühlung, zwei andere einer simulierten Betriebszeit unterworfen worden. Bei dem Vorgang der simulierten Stackfühlung sind die Proben bei 850 °C für 600 min ausgelagert worden. Bei der simulierten Betriebszeit sind die Proben zunächst bei 850 °C für 600 min, anschließend bei 800 °C für 500 h an Luft ausgelagert worden. Zur Korrelation der Ergebnisse mit den tatsächlichen Betriebsbedingungen werden die Gasgeschwindigkeiten in die dimensionslose Reynoldszahl umgerechnet. In Bild 4.2 sind die Verdampfungsrates von Chrom über die Durchflussgeschwindigkeiten aufgetragen. Die Auslagerung erfolgt

bei 800 °C unter Luftatmosphäre und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ($0 - 1 \text{ cm s}^{-1}$) verläuft die Abhängigkeit zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Chromverdampfung wie in Bild 2.11 gezeigt linear. Dieser Bereich wird auch Sättigungsbereich genannt. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ($> 3 \text{ cm s}^{-1}$) kann keine Sättigung der Luft mit Dampfmolekülen erfolgen, so dass dann die Probe nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung steht.

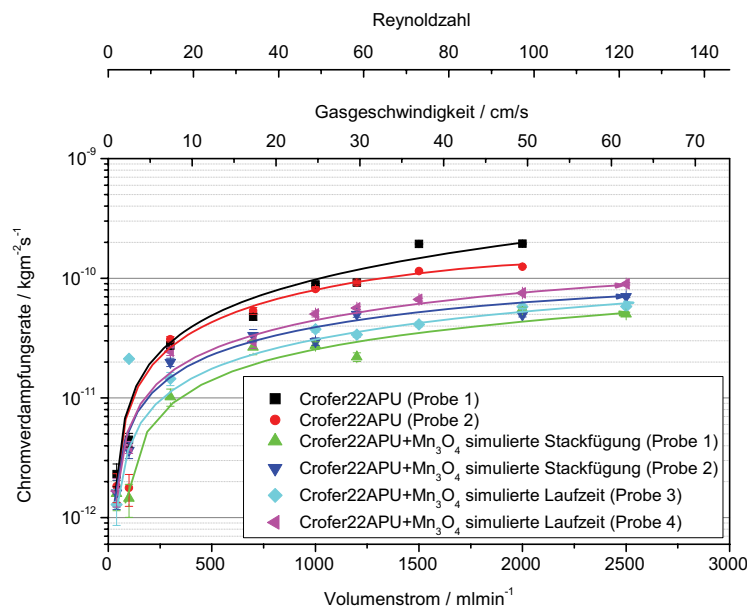


Bild 4.2: Chromfreisetzungsrates von Crofer22APU mit und ohne Schutzschicht. Die Auslagerungsdauer beträgt 1200

Wie erwartet ist die Chromverdampfung der unbeschichteten Probe höher als bei den beschichteten. Die beschichteten Proben zeigen einen ähnlichen Verdampfungsverlauf und liegen im selben Größenbereich von $5 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bis $9 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Eine vorherige Auslagerung der Proben an Luft (Probe 3 und Probe 4) zeigt im Rahmen der Messungenauigkeit keine geringere Chromverdampfung.

Von den ausgelagerten Proben sind Querschliffe angefertigt und das Gefüge rasterelektronenmikroskopisch analysiert worden. Die REM-Aufnahmen sind in Bild 4.3 dargestellt. In Bild 4.3 a) ist die Oberseite der unbeschichteten Probe, in b) die Unterseite

dieser Probe gezeigt. Während der Auslagerung von 1200 h an Luft und Standardfeuchte hat sich eine gleichmäßige schützende Oxidschicht von etwa 2 – 3 μm ausgebildet. Unter dieser Oxidschicht ist eine Zone von ca. 10 μm innerer Korrosion mit der Bildung von Titanoxiden entstanden.

Beispielhaft für eine mit Mn_3O_4 beschichtete Probe ist in Bild 4.3 c) eine Übersicht der Probe mit simulierter Fügung gezeigt. Deutlich sichtbar sind die gefrästen Gaskanäle. Nach einer Auslagerung der Probe bei 800 ° für 1300 h fallen besonders die ungleichmäßige Beschichtung sowie die Risse durch die Kontaktschicht auf. Die Dicke der Schutzschicht in der Mitte des Gaskanals (Bild 4.3 d)) weist mit einigen μm eine geringere Dicke auf als an glatten Oberflächen, während die Schicht an den Rändern (Bild 4.3 e)) eine Schichtdicke von fast 20 μm aufweist. Bei der Vergrößerung des Ausschnittes von Bild 4.3 e) ist deutlich die inhomogene poröse Mn_3O_4 -Schicht erkennbar (Bild 4.3 f)). An der Grenzfläche Schutzschicht / Kontaktschicht findet teilweise eine Vergrößerung der Mn_3O_4 -Teilchen statt.

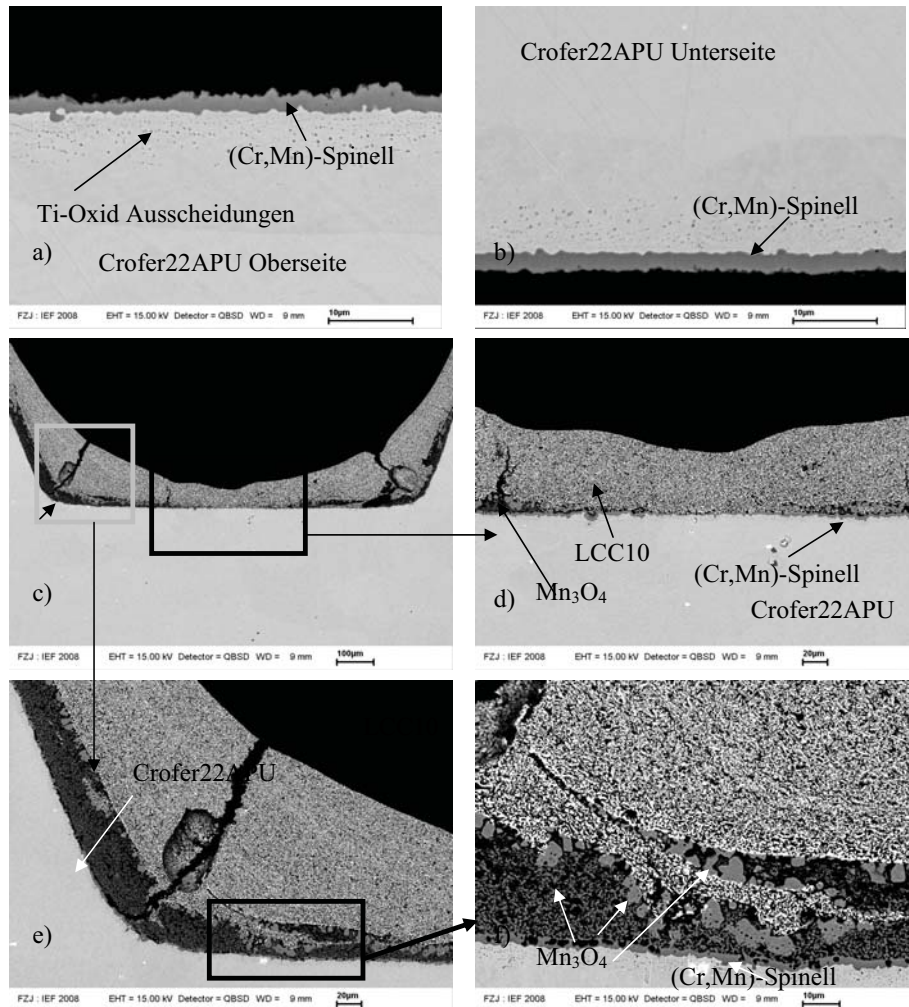


Bild 4.3: REM-Aufnahmen von Querschliffen der ausgelagerten Probe nach 1200 h für die unbeschichteten Proben und 1300 h für die beschichteten Proben bei 800 °C und einer Feuchte von 60 % rel. bei 25 °C. Bild a) und b) zeigen die unbeschichteten Proben von der Ober- und Unterseite. Bild c) – Bild f) zeigt eine Übersicht der Beschichtung der Probe simulierte Fügung.

4.1.4 Wasserdampfpartialdruckabhängige Verdampfung

Die wasserdampfpartialdruckabhängige Verdampfung von Chrom ist im Größenbereich um $1 \cdot 10^3$ Pa von Konysheva et al. [86] untersucht worden. In Bild 4.4 ist der Logarithmus der Chromfreisetzung über den Logarithmus des Wasserpartialdampfdruckes für Ducrolloy bei einer Temperatur von 900 °C und Crofer22APU für 800 °C aufgetragen. Zu sehen ist eine bei doppellogarithmischer Auftragung eine Linearität der Cr-Verdampfung vom Wassergehalt über einen großen Partialdruckbereich der Form

$$\log \dot{v}_{\text{Cr}} = A + n \log p(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.1)$$

Die Cr-Verdampfung von CFY bei 900 °C ist um den Faktor ≈ 5 größer als bei den spinellbildenden Crofer22APU bei 800 °C. Die Messwerte dieser Arbeit zeigen im Rahmen der Messungenauigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Konysheva.

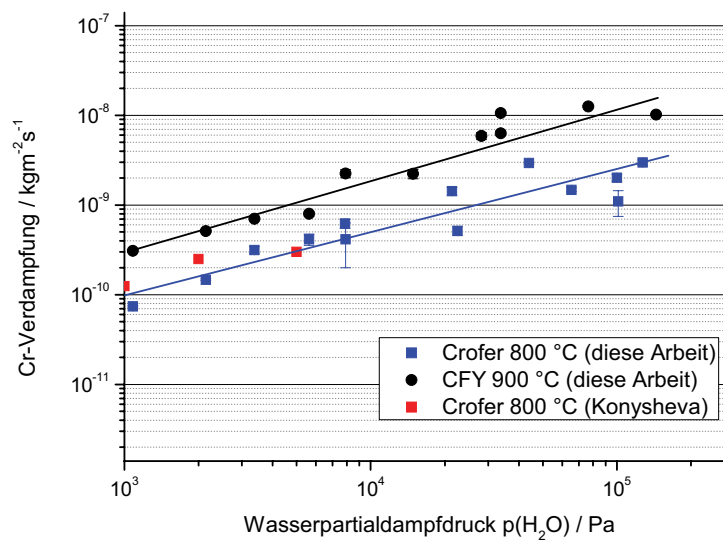


Bild 4.4: Wasserdampfpartialdruckabhängigkeit der Chromverdampfung bei anwendungstypischen Temperaturen von 800 °C für Crofer22APU und 900 °C für Ducrolloy (CFY).

4.2 Chromverdampfung bei 900 °C

4.2.1 Drucolloy (CFY)-Stahl

In Bild 4.5 ist die Chromverdampfung von Ducrolloy mit und ohne Beschichtungen gezeigt. Die Ergebnisse der unbeschichteten Probe werden im Folgenden als Referenz bezeichnet. Ausgelagert sind die Proben bei 900 °C an Luft und einer relativen Feuchte von 60 % bei 25 °C über 500 h mit 5 Thermozyklen.

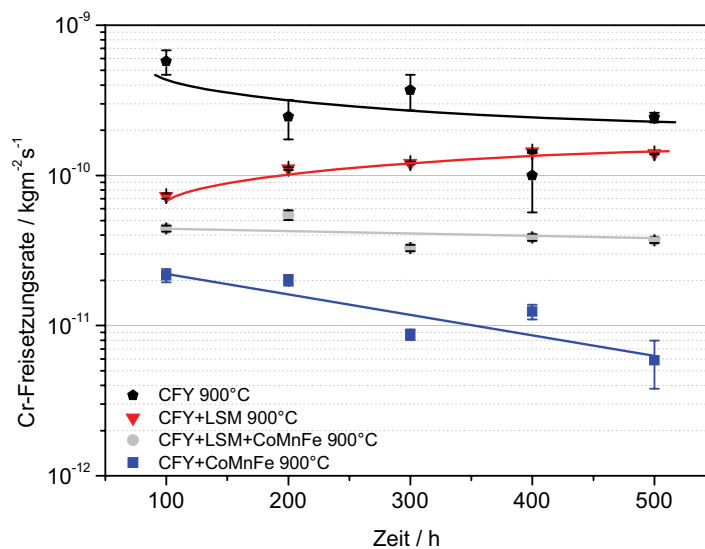


Bild 4.5: Cr-Freisetzungsrates von CFY mit und ohne Schutzschichten an Luft bei 900 °C (500 h, Standardfeuchte).

Die Chromverdampfung von unbeschichtetem CFY bei 900 °C zeigt einen degressiven Verlauf der Verdampfungsrates über der Zeit. Nach 500 Stunden Versuchsdauer haben die Cr-Freisetzungsrates um 80 % von anfänglich $5 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf ca. $1 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ abgenommen. Mit einer LSM-Schutzschicht ist die Cr-Freisetzungsrates in den ersten 100 Stunden der Auslagerung auf geringem Niveau, nimmt dann im weiteren Verlauf zu und nähert sich nach weiterer Auslagerung von ca. 500 h dem Wert der unbeschichteten Stahlprobe an. Die anfängliche geringere Cr-Abdampfung kann darauf zurückgeführt werden, dass zunächst kleine Poren mit Chrom gefüllt werden und nur Chrom in die

Schutzschicht diffundiert. Nach thermischer Zyklierung treten vermehrt Risse auf, sodass die Schicht ihre Schutzwirkung verliert und Chrom nach außen freigesetzt wird. Eine Schutzschicht basierend auf MCF bewirkt eine Reduktion der Chromfreisetzung um mehr als eine Größenordnung bei gleichzeitigem degressivem Verdampfungsverlauf.

In Bild 4.6 sind die REM-Aufnahmen der Probenoberfläche und des Querschliffs mit zugehöriger EDX-Punktanalyse nach 500 h bei 900 °C und einer Feuchte von 60 % bei 25 °C gezeigt.

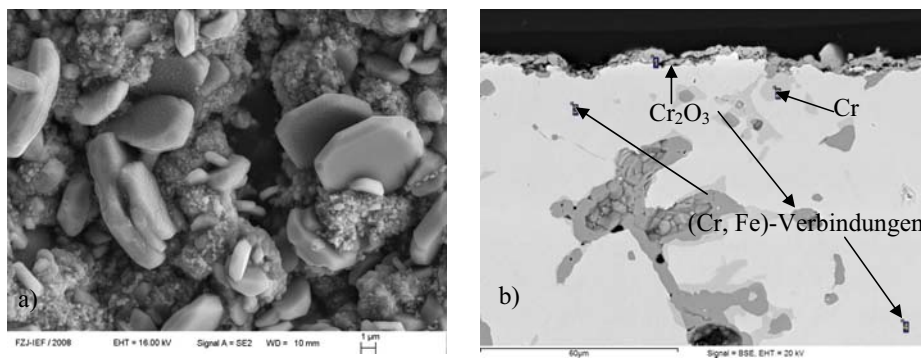


Bild 4.6: REM-Aufnahmen der Probenoberfläche (Bild a)) und des Querschliffs (Bild b)) mit zugehöriger EDX-Punktanalyse der unbeschichteten CFY-Probe nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

Die Oberfläche des unbeschichteten Stahls bildet Cr₂O₃-Schichten in zwei Modifikationen aus. Zum Einen wachsen plattenförmige Kristalle auf der Oberfläche, zum anderen entstehen nanokristalline schwammartige Gebilde zwischen den plattenförmigen Kristallen (Bild 4.6 a)). In der Querschliffaufnahme ist erkennbar, dass sich unter diesen Bedingungen eine etwa 6 µm dicke Cr₂O₃-Schicht ausgebildet hat. Weitere Bereiche von Chromoxiden sind im Stahl zu finden. Die hellgrauen Phasen in Punkt 2 zeigen metallisches Chrom. In Punkt 3 und Punkt 4 sind mit der EDX-Punktanalyse (Cr, Fe)-Verbindungen im Stahl detektiert worden. Diese Phasen können beim Herstellungsprozess entstehen, wenn die Legierungsbestandteile nicht vollständig aufgemahlen werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Bild 4.7 sind die REM-Aufnahme der Oberfläche des mit LSM beschichteten Stahls CFY sowie die Elementverteilungen für Cr, O, La und Mn dargestellt. LSM besteht aus La, Mn und Sr, deren Zusammensetzung wegen Patentanmeldung der Vertraulichkeit unterliegt.

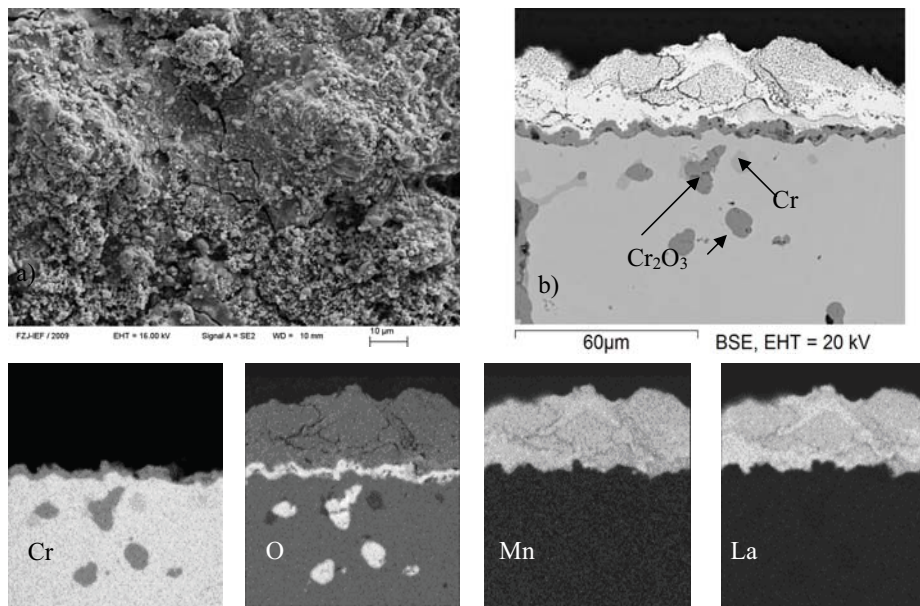


Bild 4.7: REM-Oberflächentopographie und Querschliff mit Elementverteilungskarten von CFY beschichtet mit LSM nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

Die Oberfläche ist sehr inhomogen beschichtet und zeigt an der Oberfläche Risse (Bild 4.7 a)). Deutlich erkennbar ist, dass sich kein Chrom in nachweisbaren Mengen in der Schutzschicht festgesetzt hat. Im Stahl sind Chromoxidausscheidungen zu finden, was durch die Elementverteilungskarten von Chrom und Sauerstoff sichtbar wird. Auch hier ist die Anwesenheit von metallischem Chrom erkennbar, was auf unvollständiges mechanisches Legierungsverhalten hinweist. Die LSM-Beschichtung weist sowohl dichte als auch poröse Strukturen auf, was an den verschiedenen Graustufen in der LSM-Schicht erkennbar ist.

Bild 4.8 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche und den Querschliff mit Elementverteilungsbildern des CFY beschichtet mit MCF.

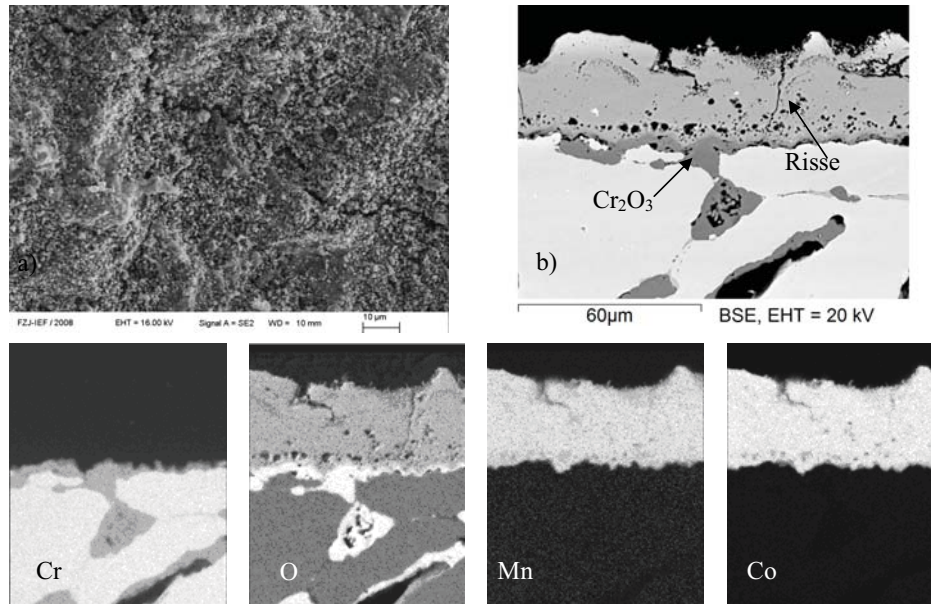


Bild 4.8: REM-Oberflächentopographie (Bild a)) und Querschliff (Bild b)) mit Elementverteilungskarten von CFY beschichtet mit MCF nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

Bei der Beschichtung von CFY mit MCF ist die Schutzschicht gleichmäßiger aufgebaut. Unter der Schutzschicht befindet sich eine Chromoxidschicht (siehe Elementverteilungsbilder), die in den Stahl hineinwächst. Bei der Betrachtung des Querschliffs und der Oberfläche sind deutliche Risse erkennbar, die durch das Thermozyklieren entstehen. Bild 4.9 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschliffs mit Elementverteilungskarten des CFY beschichtet mit einer LSM-Schicht und einer äußeren MCF-Schicht.

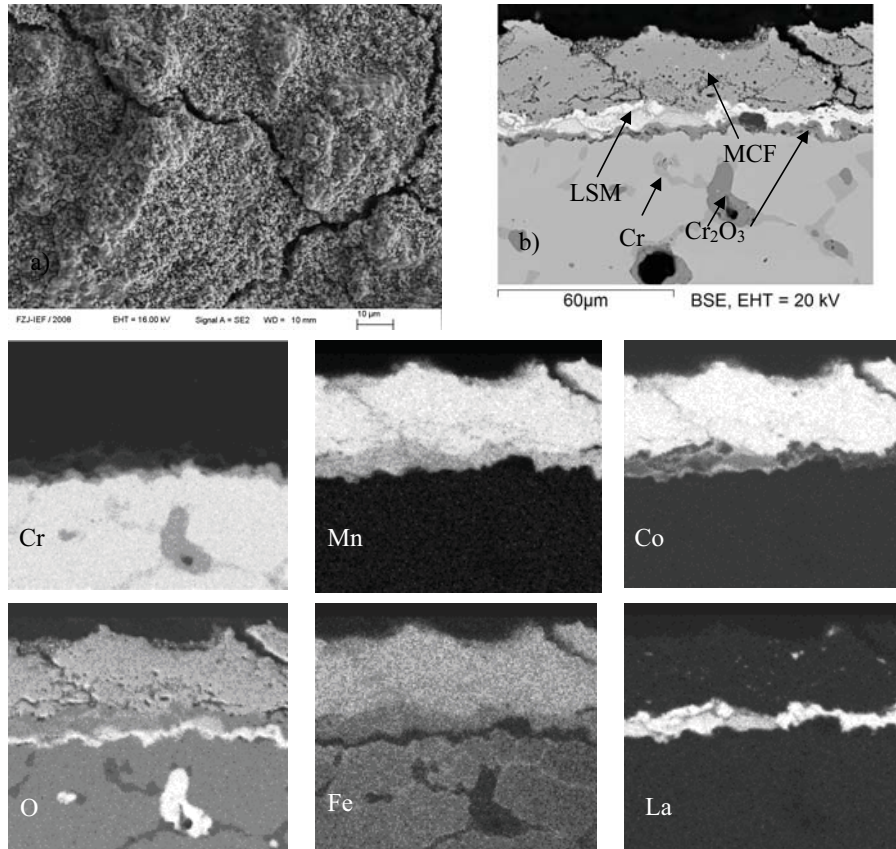


Bild 4.9: REM-Oberflächentopographie (Bild a)) und Querschliff (Bild b)) mit Elementverteilungskarten vom CFY mit der Doppelbeschichtung MCF und darauf LSM nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

Bei der Doppelbeschichtung des CFY mit LSM und MCF ist als äußere Schicht die MCF-Schicht erkennbar. Diese ist im Co-Verteilungsbild weiß dargestellt. Auch hier sind Risse in der Schicht erkennbar. Bei der Doppelbeschichtung kommt es zur Kobaltdiffusion von der MCF-Schicht in die LSM-Schicht hinein. Unterhalb der Schutzschichten bilden sich auch hier Chromoxidschichten aus. Aus den Verteilungsbildern von La ist die Schichtstärke der LSM-Schicht erkennbar. Geringe Diffusion von La in die MCF-Schicht ist zu beobachten (Bild 4.9: La-Verteilungsbild).

4.3 Chromverdampfung bei 800 °C

4.3.1 Vorversuche zur MCF-Beschichtung auf Crofer22APU

Für die Beschichtung von Crofer22APU, IT 11 und F17 TNB mit der Schutzschicht MCF und der Kontaktschicht LCC10 bestehend aus $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,3}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{3-x}$ [125] sind zunächst Vorversuche durchgeführt worden, um die optimalen Beschichtungsparameter bezüglich der Chromverdampfung zu erhalten. Bei nicht optimalen Beschichtungsparametern kommt es zum Abplatzen der Schichtsysteme. Die Substratwahl ist dabei unabhängig wie beispielhaft in Bild 4.10 gezeigt wird. Hauptsächlich ist ein Aufrollen der äußeren Kontaktschicht erkennbar.

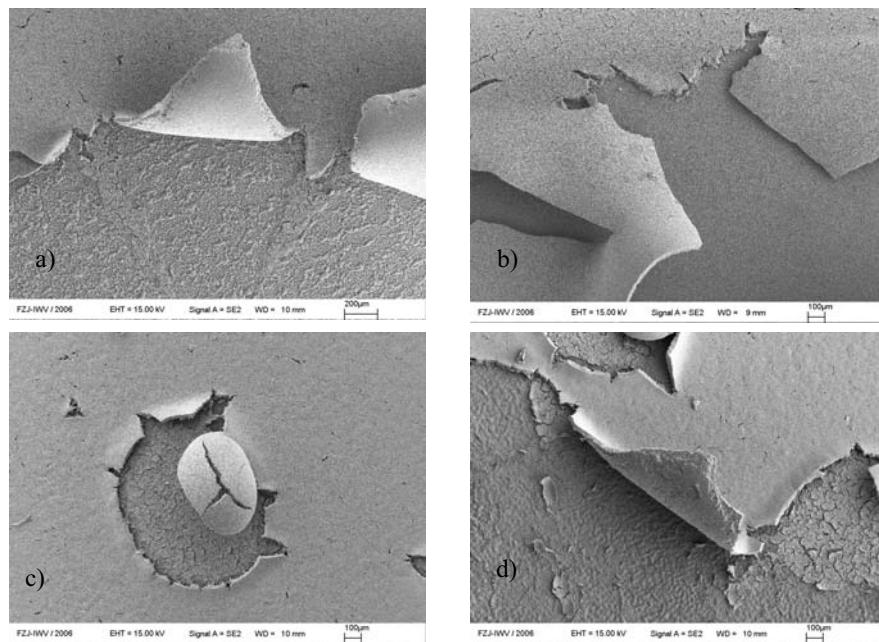


Bild 4.10: Beispiele für abgeplatzte Deckschichten bei nicht optimierten Beschichtungsparametern. Bild a) zeigt ein Beispiel für IT 11 mit MCF und LCC10, b) für Crofer22APU, c) und d) für F17 TNB mit selbigen Schichtsystem, unmittelbar nach der Beschichtung.

Ergebnisse und Diskussion

Dabei gilt es folgende Fragen zu beantworten:

- Welchen Einfluss hat eine polierte Probenoberfläche gegenüber einer sandgestrahlten unbeschichteten?
- Wie wirkt sich eine erhöhte Sintertemperatur der Schicht aus?
- Wie wirkt sich eine zusätzliche Kontaktschicht aus?

In Tabelle 4.2 sind die verschiedenen Versuchsparameter aufgelistet. Die Proben sind mit dem Nasspulverspritzverfahren beschichtet worden und für 1000 h in Luft bei 800 °C mit einer Standardfeuchte von 60 % relativer Feuchte bei 25 °C in 6 Thermozyklen ausgelagert worden. Die unbeschichtete Crofer22APU Probe dient als Referenzprobe. Als Abkürzungen sind PL für Schutzschicht, CL für Kontaktschicht, SG für Sandgestrahlt, P1200 für Poliert bis zu einer Qualität von P1200 verwendet worden.

Tabelle 4.2: Versuchsmatrix für Vorversuche zur Beschichtung von Crofer22APU mit MCF und LCC10.

Art der Beschichtung	Art der Vorbehandlung	Sintertemperatur	Auslagerungsdauer
MCF	Geschliffen (P1200)	950 °C	10 h
MCF	Sandgestrahlt	950 °C	10 h
MCF + LCC10	Geschliffen (P1200)	950 °C	10 h
MCF + LCC10	Sandgestrahlt	950 °C	10 h
MCF	Geschliffen (P1200)	1050 °C	10 h
MCF	Sandgestrahlt	1050 °C	10 h
MCF + LCC10	Geschliffen (P1200)	1050 °C	10 h
MCF + LCC10	Sandgestrahlt	1050 °C	10 h

4.3.1.1 Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Chromverdampfung

In Bild 4.11 ist die Chromverdampfung von Crofer22 APU mit der Schutzschicht MCF dargestellt. Als Vorbehandlung ist eine Probe bis zu einer Oberflächenqualität von P1200 poliert, eine weitere mit Zirkonoxid (ZrO_2) als Strahlgut sandgestrahlt worden. Die Beschichtung wurde bei 1050 °C für 10 h gesintert. Anschließend sind die Proben für 1000 h bei 800 °C in feuchter Luft $p(\text{H}_2\text{O})=1.9 \cdot 10^{-3}$ Pa ausgelagert worden.

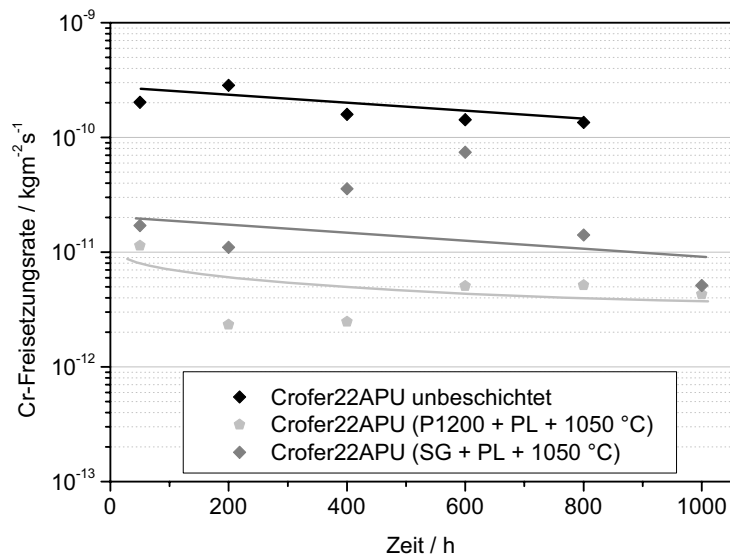


Bild 4.11: Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Chromverdampfung bei einer Auslagerung der Proben über 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.

Im Vergleich der Chromverdampfungsraten von polierter und sandgestrahlter Oberfläche ist erkennbar, dass die sandgestrahlte Probe eine höhere Cr-Freisetzungsrates aufweist als die polierte Probe. Die Chromverdampfungsraten der polierten Probe sind homogener im zeitlichen Verlauf. Erklärbar ist dies durch die in Bild 4.12 und Bild 4.13 gezeigten REM-Aufnahmen der Querschliffe beider Proben.

Bild 4.12 zeigt ein REM-Bild des Querschliffs der sandgestrahlten und beschichteten Probe nach 1000 h Auslagerung bei 800 °C.

Die Struktur der Beschichtung ist porös, heterogen und weist einige Risse auf. Die EDX-Punktanalysen zeigen die Materialzusammensetzung an den entsprechenden Markierungen. Auffallend ist in Punkt 1 der große Fremdeinschluss aus Zirkonoxid, welches als Strahlgut für das Sandstrahlen verwendet wurde. Bei der Sandstrahlung wurde grobkörniges Strahlgut verwendet, welches bei der anschließenden Reinigung der Probe nicht ausreichend entfernt werden konnte. Dieses Verfahren soll eine gute Haftung der Schutzschicht bewirken, bewirkt allerdings auch eine inhomogene Schichtdicke. So weist die Schutzschicht (Punkt 2) Schichtdicken auf, die zwischen 3 µm und fast 20 µm variieren. Nach der Auslagerung von 1000 h an Luft bei 800 °C zeigen sich kaum Verdichtungen in der Schutzschicht durch Sintereffekte.

Unter der Schutzschicht befindet sich eine Schicht aus (Cr, Mn)-Spinell (Punkt 4) und es sind punktuell Ausscheidungen aus Chromoxid (Materialkontrast dunkel, Punkt 3) erkennbar, die bei der Auslagerung des Stahls entstehen. Generell ist die Schicht sehr porös und inhomogen. Ein durch die (Cr, Mn)-Spinellschichten und Zirkonoxideinschluss durchzogener Riss fördert ebenso wie die poröse Schicht die Chromabdampfung.

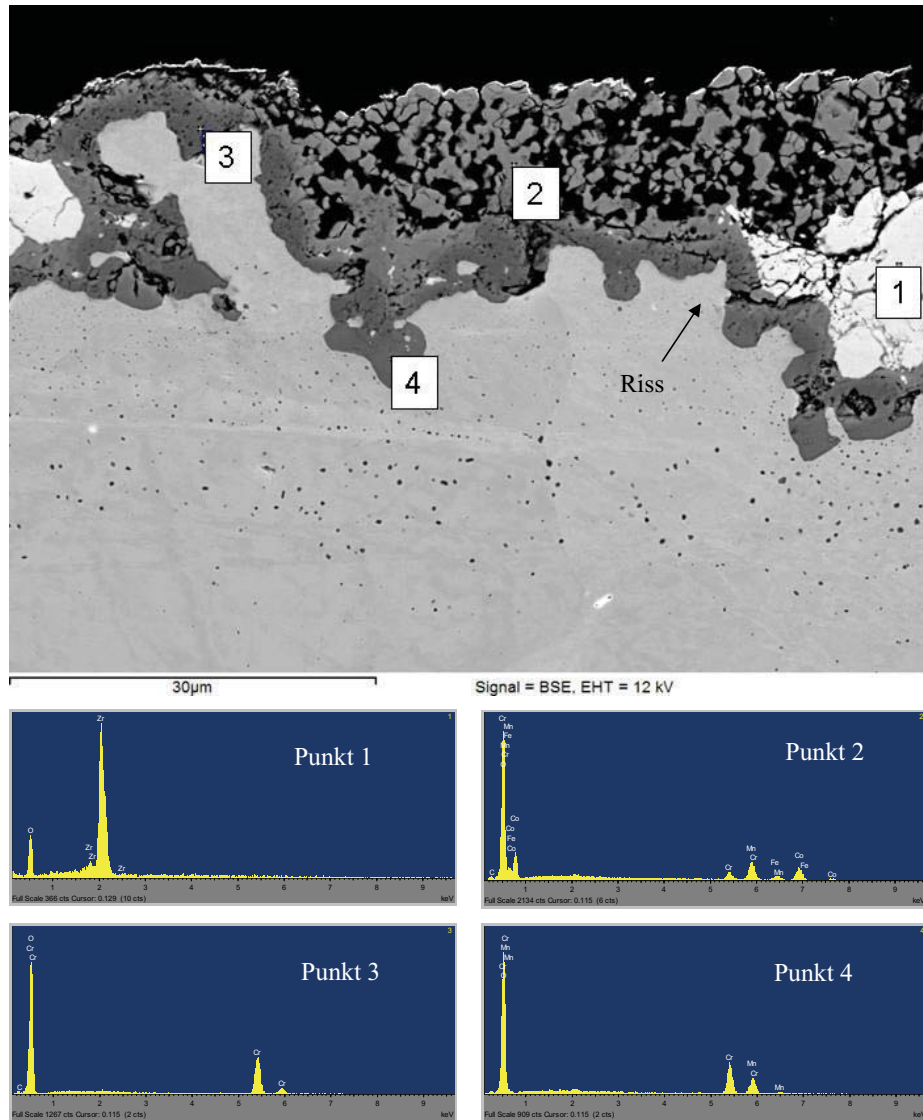


Bild 4.12: REM-Aufnahmen des Querschliffs der sandgestrahlten Probe Crofer22APU mit MCF-Beschichtung. An den eingezeichneten Punkten sind EDX-Punktanalysen durchgeführt worden.

Die in Bild 4.13 dargestellte polierte Probe hingegen zeigt eine relativ glatte Stahloberfläche mit homogener Beschichtung. An Punkt 1 wurde mit der EDX-Punktanalyse die MCF-Schicht analysiert. Hierbei sind nur noch Fragmente der porösen Schicht erkennbar. Die Soll-Schichtstärke betrug mindestens 20 μm . Ein Großteil der Beschichtung ist jedoch im Verlauf der Auslagerung zu einer dichten Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von etwa 5 μm zusammengesintert. Die Zusammensetzung der Schicht (Punkt 2 in Bild 4.13) zeigt dieselben Phasen in gleicher quantitativer Menge wie Punkt 1. Unterhalb dieser dicht gesinterten MCF-Schutzschicht hat sich eine homogene Schicht von ca. 4 μm Dicke gebildet. Diese Schicht besteht nach der EDX-Punktanalyse (Punkt 3 in Bild 4.13) aus reinem Chromoxid. Deutlich erkennbar ist, dass in diesem Fall der (Cr,Mn)-Spinell, der typischerweise auf der Oberfläche des Cr-Oxides gebildet wird, aus der Chromoxidschicht in den Stahl hineinwächst. Ein möglicher Grund für diese Wachstumsanomalie könnte der verminderte Sauerstoffpartialdruck aufgrund der dichten Schutzschicht sein. Wenn der Sauerstoffpartialdruck oberhalb der Chromoxidschicht aufgrund der Schutzschicht abgesenkt wird, ist es möglich, dass die treibende Kraft für die Spinellbildung im Stahl begünstigt wird. Unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht findet innere Oxidation von Titan statt, das thermodynamisch stabiler ist als (Punkt 5 in Bild 4.13).

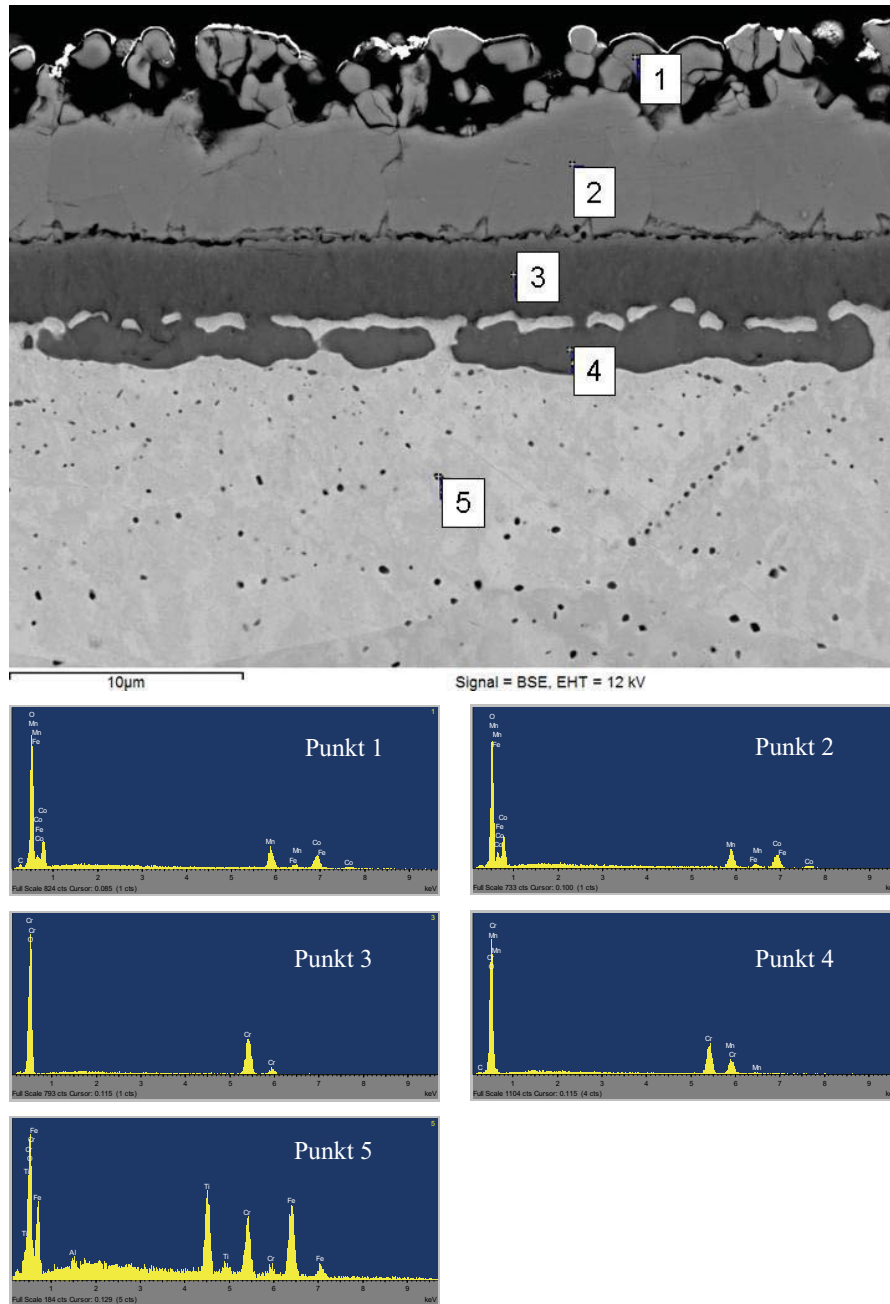
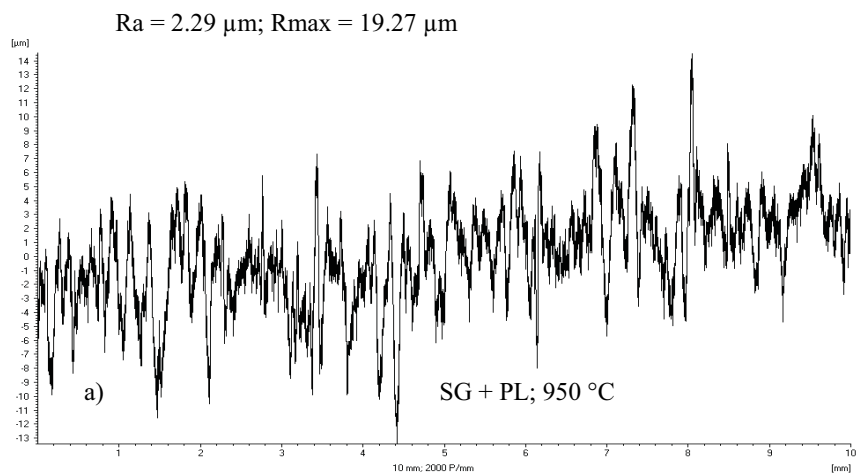


Bild 4.13: REM-Aufnahmen des Querschliffs der polierten Probe Crofer22APU mit MCF-Beschichtung. An den eingezeichneten Punkten sind EDX-Punktanalysen durchgeführt worden.

4.3.1.2 Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die Cr-Verdampfung zwischen der polierten und der sandgestrahlten Probe sind Rauigkeitsprofile mit einem Laser Profilometer erstellt worden. In Bild 4.14 a) ist das Profil der sandgestrahlten Probe gezeigt. Der mittlere Rauigkeitswert R_a ist mit $2.29\text{ }\mu\text{m}$, die maximale Rauigkeit mit $19.27\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt worden. In Bild 4.14 b) ist das Profil der polierten Probe gezeigt. Der mittlere Rauigkeitswert R_a ist dabei mit $0.70\text{ }\mu\text{m}$ angegeben, die maximale Rauigkeit mit $7.21\text{ }\mu\text{m}$.



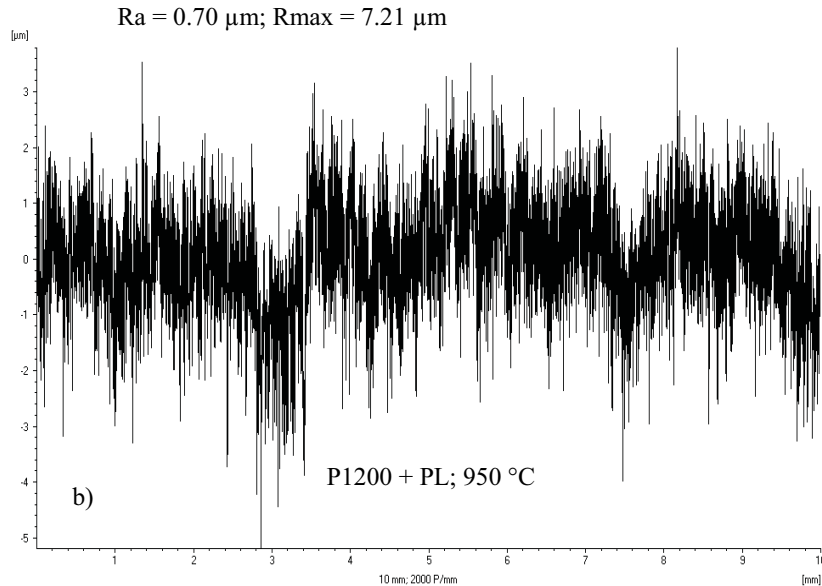


Bild 4.14: Rauheitsmessungen an polierten und sandgestrahlten Proben. Bild a zeigt die sandgestrahlte Probe ausgelagert bei 950 °C, Bild b die polierte Probe.

Der Vergleich der Chromrückhaltung polierter Stahlproben mit sandgestrahlten Proben zeigt, dass die rauere Oberfläche der sandgestrahlten Probe zu einer erhöhten Chromverdampfung führt. Dies ist verständlich, da die ermittelte Chromverdampfungsrate von der effektiven Oberfläche abhängig ist. Zur Ermittlung der tatsächlichen Oberfläche der sandgestrahlten Probe sind Rauheitsmessungen durchgeführt worden. Die mittlere Rauigkeit der sandgestrahlten Probe ist um den Faktor 3 höher als die der polierten Probe. Wenn die Berechnung der Verdampfungsrate um den mittleren Rauigkeitswert berichtigt wird, so ist die gemessene Cr-Verdampfung höher als die theoretisch ermittelte. Die Cr-Verdampfungsrate der sandgestrahlten Probe liegt nach 400 h Versuchsdauer bei $4 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$; die der polierten Probe bei $2 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Damit ist die Chromverdampfung der sandgestrahlten Probe um 50 % höher. Dies könnte zum einen auf die sehr inhomogene Beschichtung der Probe zurückzuführen sein. Zum anderen weist die Probe viele Risse in der Schicht und Fremdmaterialeinschlüsse vom Strahlgut auf. Die EDX-Analyse zeigt die Anwesenheit von ZrO_2 mit Korngrößen von fast $15 \mu\text{m}$. Erklärbar ist dies durch das Sandstrahl-verfahren. Als Strahlgut wurden ZrO_2 -Kugeln verwendet, welche nicht vollständig nach dem Strahlgang entfernt werden konnten. Die Schicht besteht an der

Oberfläche aus Schutzschichtmaterial und geht fließend in eine Schicht aus Cr_2O_3 und (Cr,Mn)-Spinell über.

Die polierte Probe zeigt hingegen homogene Schichten, die sich deutlich voneinander abgrenzen lassen. Die MCF-Schicht bildet zwei Modifikationen. Zum einen zeigt sich eine poröse MCF-Schutzschicht, wie sie auch im Ausgangszustand vorhanden ist. Unterhalb des porösen Teils versintert die Schicht zum anderen zu einer dichten Schicht, deren Dicke abhängig von der Sintertemperatur ist. An der Grenzschicht zum Stahl bildet sich eine relativ dicke ($3\text{ }\mu\text{m}$) Schicht aus Cr_2O_3 . Zwischen Schutzschicht und Cr_2O_3 -Schicht durchzieht ein großer Riss die Probe, sodass von einer Delamination der Schichten auszugehen ist. Unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht wächst eine nicht vollständig geschlossene (Cr,Mn)-Spinell-Schicht in den Stahl hinein. Dieses Phänomen, dass eine Cr_2O_3 -Schicht über einer $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ -Schicht gebildet wird, ist bereits von Huczkowski et al. beobachtet worden [126]. Die Ursachen sind bislang jedoch noch nicht geklärt worden.

4.3.1.3 Einfluss der Sinter Temperatur auf die Cr-Freisetzung

Für die Untersuchung des Einflusses der Sinter Temperatur auf die Chromverdampfung wurden jeweils eine Probe des Crofer22APU mit MCF- und LCC10-Schicht bei 950 °C und bei 1050 °C für 10 h gesintert.

In Bild 4.15 ist die Verdampfungsrate von Chrom nach 1000 h bei 800 °C bei einer Standardfeuchte $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ in 6 Thermozyklen dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass trotz großer Schwankungen im Verdampfungsverlauf, eine höhere Sinter Temperatur (1050 °C gegenüber 950 °C) die Cr-Freisetzung im Durchschnitt um den Faktor 2 absenkt.

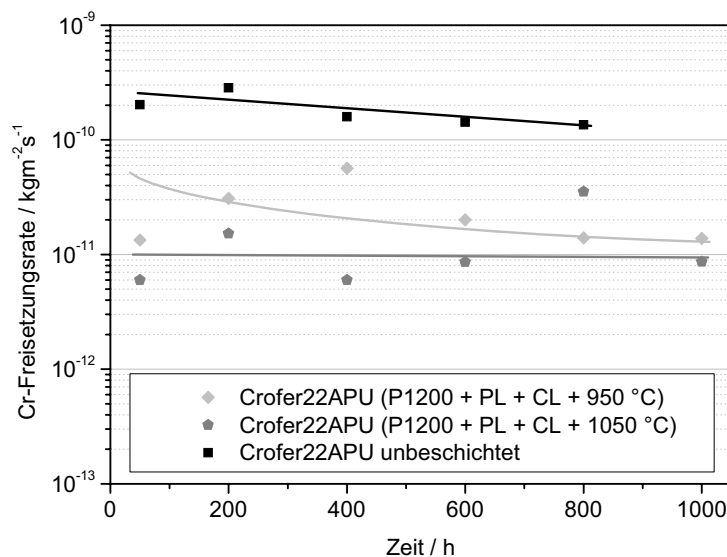


Bild 4.15: Chromfreisetzung in Abhängigkeit der Sinter Temperatur und einer anschließenden Auslagerung bei 800 °C für 1000 h an Luft bei einer Feuchte von 60 % rel. Bei 25 °C.

REM-Aufnahmen der Querschliffe der sandgestrahlten und polierten Proben sind in Bild 4.16 gezeigt. Bild 4.16 a) und Bild 4.16 b) zeigen die Probe im vorgesinterten Zustand (Sinter Temperatur 950 °C). Bild 4.16 c) und Bild 4.16 d) zeigen die bei 1050 °C vorgesinterte Probe. Die Querschliffe wurden präpariert, nachdem die Probe bei 800 °C für 1000 h in feuchter Luft ($p(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) ausgelagert wurden. Auffälliger

Unterschied zwischen den Proben ist die fast doppelt so dicke dichte Schicht an der Grenzfläche zum Spinell. Die Gesamtschichtdicke ist in Bild 4.16 d) im Vergleich zur Sollstärke aufgrund der dickeren dicht gesinterten Schicht verringert.

Eine vorherige Auslagerung der Proben bei einer Sintertemperatur von 950 °C führt durchschnittlich zu einer 2 - 3-mal höhere Chromfreisetzung als bei einer Sintertemperatur von 1050 °C. Grund dafür könnte in der dickeren, vor allem dichteren Schicht liegen, die eine größere Barriere für Cr-Diffusion über Phasen und Defekte darstellt. Bei der Probe, ausgelagert bei 950 °C, hat sich eine dichte Schicht von ca. 1 – 1.5 µm gebildet, während bei der Probe, ausgelagert bei 1050 °C, die Schicht mit ca. 3 µm mehr als doppelt so stark ist. Des Weiteren ist bei dieser Probe die Kornvergrößerung, im Vergleich mit der 950 °C Probe, im Schutzschichtmaterial durch die höhere Temperatur durch Sintervorgänge vorangeschritten.

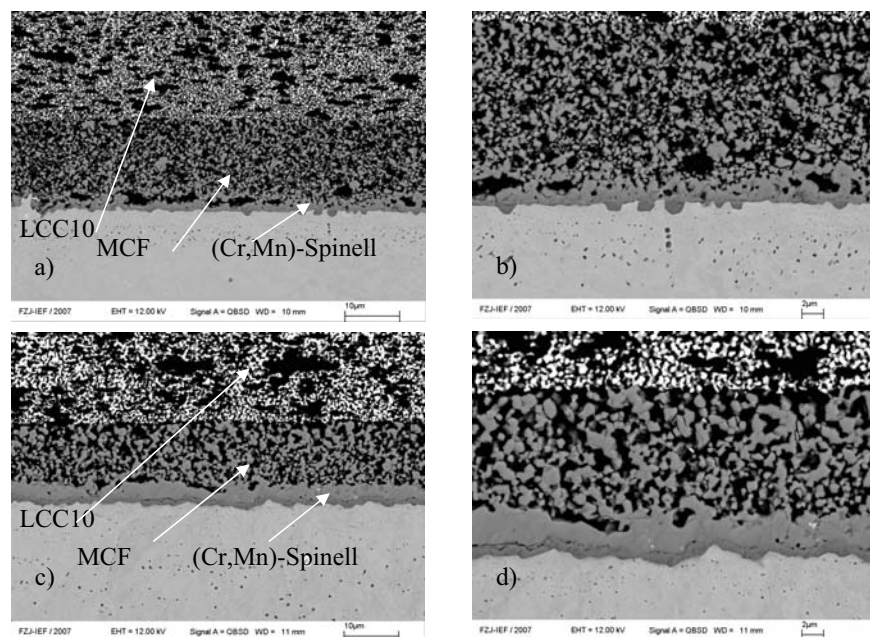


Bild 4.16: REM-Aufnahmen der Querschliffe der Crofer22APU-Proben mit MCF- und LCC10-Schicht. In Bild a) und b) sind diese für eine Sintertemperatur von 950 °C gezeigt, in Bild c) und d) für 1050 °C.

4.3.1.4 Einfluss der Kontaktschicht auf die Chromverdampfung

In Bild 4.17 ist die Freisetzungsrates von Chrom über die Versuchsdauer aufgetragen. Es sind Ergebnisse einer Crofer22APU-Probe mit MCF-Schutzschicht und einer Crofer22APU-Probe mit MCF-Schutzschicht und LCC10-Kontaktschicht dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse einer unbeschichteten Crofer22APU Referenzprobe gezeigt. Die Probensubstrate sind vor dem Beschichtungsprozess bis zu einer Oberflächenqualität von P1200 poliert worden. Die beschichteten Proben zeigen Chromabdampraten in der Größenordnung um $10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Probe, bei der zusätzlich die Kontaktschicht aufgebracht worden ist, zeigt fast über den gesamten Auslagerungszeitraum größere Verdampfungsraten als die Probe ohne zusätzliche Kontaktschicht. Die Beschichtung der Probe ohne die Kontaktschicht LCC10 reduziert die Cr-Freisetzung um ca. 50 - 70 %.

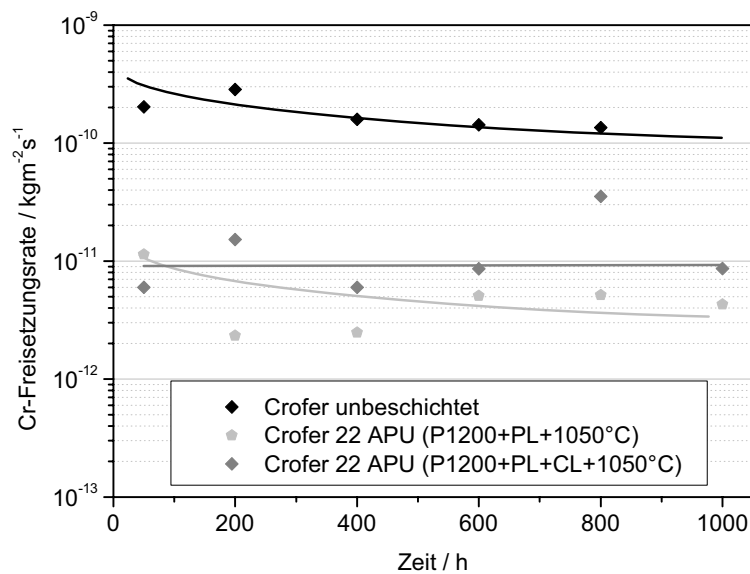


Bild 4.17: Einfluss der Kontaktschicht auf die Cr-Verdampfung nach einer Auslagerung bei 800 °C für 1000 h an Luft und Standardfeuchte.

Zur genaueren Untersuchung der Elementverteilung ist in Bild 4.18 eine EDX-Punktanalyse der Probe Crofer22APU mit MCF-Schutz- und LCC10-Kontaktschicht gezeigt. Unterhalb der Kontaktschicht (Punkt 1) ist eine ca. 10 μm dicke Schutzschicht aus

MCF sichtbar (Punkt 2). Die Schutzschicht wird als poröse Schicht aufgebracht. Während der Sinterung bildet sich eine dichte Schicht bestehend aus (Cr,Co,Mn)-Spinellen (Punkt 3 und 6) auf den Stahl. Die Dicke dieser Schicht ist abhängig von der Sintertemperatur und der Auslagerungsdauer. Dies bedeutet, dass in diesem Fall Chrom aus dem Stahl mit der Schutzschicht reagiert und einen (Cr,Co,Mn)-Spinell ausbildet. An der Grenzfläche der Schutzschicht zur Cr_2O_3 -Schicht sind vertikale Risse erkennbar, Grenzfläche zwischen Punkt 3 und Punkt 4, die mit der Zeit für ein Ablösen der Schicht sorgen können. Die Cr_2O_3 -Schicht bildet an der Stahloberfläche eine 2 μm dicke Schicht aus. Die EDX-Elementanalyse bestätigt die Bildung von Titanoxiden im Stahl (Punkt 5) durch innere Oxidation.

Dass die Kontaktschicht als „Chromfänger“ gilt, hat sich bei diesen Versuchen nicht bestätigt. Dies zeigen zum einen die EDX-Analysen der Kontaktschicht, die keine nennenswerten Mengen an Chrom in der Schicht aufweisen, zum anderen die erhöhte Chromabdampfrate in der Kombination von MCF-Schicht mit LCC10.

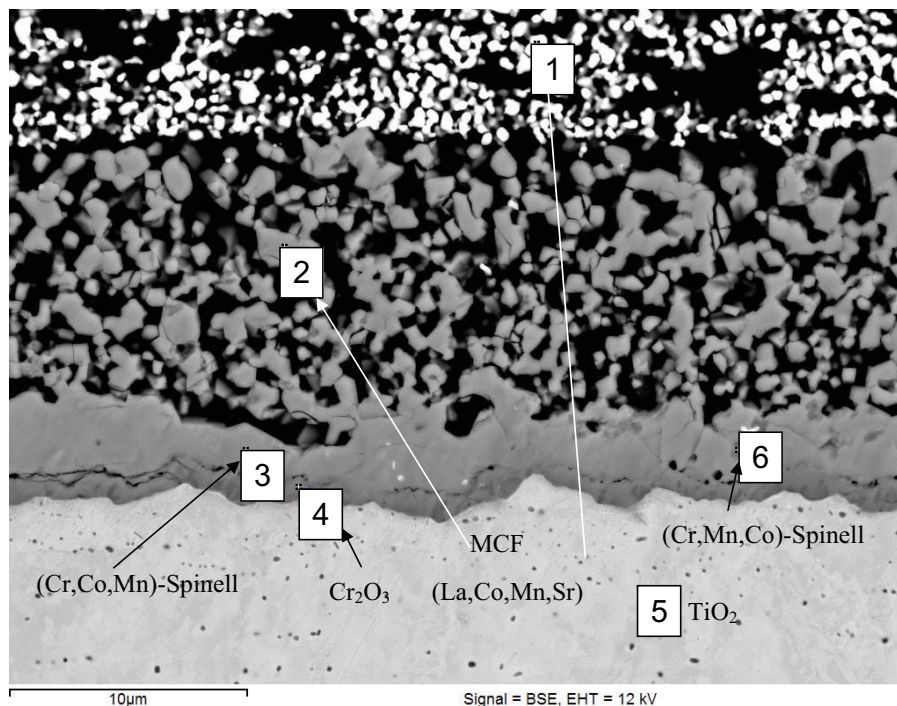


Bild 4.18: EDX-Punktanalyse der Probe Crofer22APU mit MCF- und LCC10-Schicht.

4.3.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Vorversuche

Das Applizieren einer Chromrückhalteschicht bestehend aus MCF führt zu einer Senkung der Chromabdampftrate im Vergleich zu einem unbeschichteten Stahl um etwa 2 Größenordnungen. Jedoch spielen, wie bei jedem anderen Beschichtungsmaterial auch, die Prozessparameter der Schichtherstellung eine entscheidende Rolle, da sie die Porosität, Schichtdickenverteilung und Mikrostruktur entscheidend bestimmen.

Für die weiteren Beschichtungen im Nasspulverspritzverfahren sind die optimierten Parameter festgelegt worden:

- polierte Probenoberflächen (P1200)
- Sintertemperatur 1050 °C für 10 h

Da eine Kontaktschicht in Hochtemperaturbrennstoffzellen benötigt wird, werden an dieser Stelle die weiteren MCF-Beschichtungen mit einer neuentwickelten Kontaktschicht (LCC13) aufgetragen, die auf das Schichtsystem MCF angepasst wurde. Diese Schicht enthält überwiegend dieselben Elemente wie LCC10, jedoch mit unterschiedlicher Stöchiometrie.

4.3.2 Crofer22APU

Die Cr-Freisetzungsraten der Crofer22APU-Proben mit und ohne Beschichtungssystem sind in Bild 4.19 gezeigt. Die Auslagerung ist bei 800 °C und einer Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C in mehrmaligen Thermozyklen an Luft durchgeführt worden. Unbeschichteter Crofer22APU (Bild 4.19) zeigt nach 1000 h Auslagerung eine Cr-Freisetzungsrate von $0.5 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bei einem degressiven zeitlichen Verdampfungsverlauf. Bei der Beschichtung von Crofer22APU mit Mn_3O_4 und LCC10 ist zu Beginn die Schutzwirkung der Beschichtung groß, so dass zu Beginn der Messung die Chromabdampfungen um etwa eine Größenordnung niedriger sind als bei dem Referenzsystem (unbeschichteter Stahl). Im zeitlichen Verlauf nimmt die Verdampfung jedoch zu, so dass nach 1000 h die Chromverdampfung um etwa 30 % gestiegen ist. Bei der Beschichtung mit MCF und LCC10 ist die Cr-Freisetzung in den ersten Stunden mit $2 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ sehr gering. Im zeitlichen Verlauf nimmt aber, ähnlich wie bei der Mn_3O_4 -Beschichtung, die Chromverdampfung auf Werte von $8 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nach 1000 h Versuchsdauer zu, was eine höhere Freisetzungsmenge von 400 % bedeutet. Im Vergleich zur unbeschichteten Probe kann jedoch die Cr-Freisetzung um fast zwei Größenordnungen gesenkt werden.

Ein Vergleich der Cr-Verdampfungsraten mit LCC10 und LCC13 als Kontaktschicht bestätigt die Ergebnisse der Vorversuche. Mit der LCC10-Schicht nimmt im zeitlichen Verlauf die Verdampfungsrate um etwa 70 % zu, während bei der LCC13-Schicht zunächst eine weitere Abnahme der Chromverdampfung stattfindet, die im zeitlichen Verlauf fast die Werte des Ausgangswertes aufweist. Die LCC13-Schicht bestätigt damit die verbesserten Eigenschaften im Systemverbund MCF und LCC13.

Die im APS-Verfahren aufgebraute MCF-Schicht zeigt im Vergleich zu den anderen Beschichtungssystemen und Herstellungsverfahren die niedrigsten Cr-Freisetzungsraten. Nach anfänglich relativ hoher Verdampfungsrate um den Wert $1 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nimmt die Cr-Freisetzung im weiteren Verlauf um eine Größenordnung ab und bleibt dann konstant um Werte von $1 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

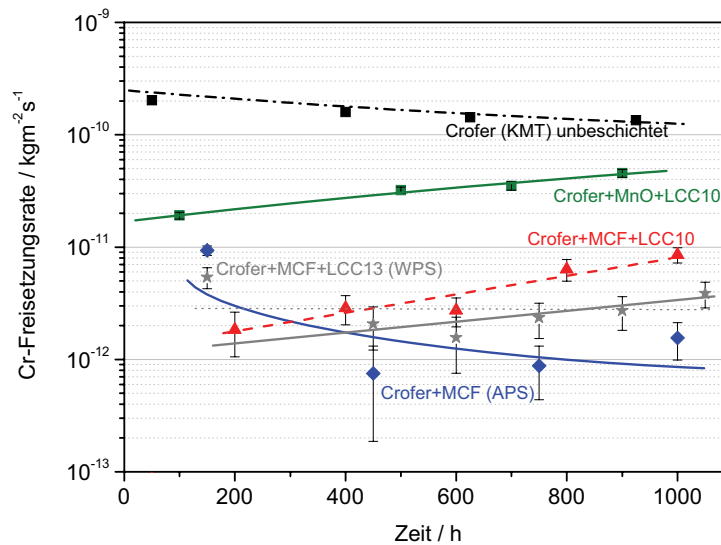


Bild 4.19: Übersicht über die Chromabdampraten von Crofer22APU mit unterschiedlichen Beschichtungssystemen.

Nach der Auslagerung über fast 1000 h sind REM-Querschliffe der einzelnen Proben angefertigt worden. Bild 4.20 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Beschichtungssysteme im Querschliff. In Bild 4.20 a) ist ein Ausschnitt der unbeschichteten Crofer22APU-Probe gezeigt. Auf der Oberfläche ist eine dichte (Cr,Mn)-Spinell Schicht von etwa 3 μm Dicke erkennbar. Unterhalb dieser befindet sich eine Zone innerer Korrosion mit Titanoxidausscheidungen.

In Bild 4.20 b) befinden sich oberhalb des Stahls eine poröse, etwa 15 μm dicke Mn_3O_4 Schutzschicht mit einer Kontaktschicht aus LCC10. Bild 4.20 c) zeigt als Schutzschicht die MCF-Schicht, als Kontaktschicht LCC10. Im Vergleich zu Bild 4.20 b) bildet sich eine kompakte (Cr,Mn,Co)-Spinellschicht aus, die bei der vorherigen Sinterung gebildet wird. Die Sollstärke der Kontaktschicht beträgt 20 μm . Eine Beschichtung der Probe mit MCF-Pulver mit dem WPS-Verfahren ohne Kontaktschicht hat zur Folge, dass die Schutzschicht aufgrund der hohen porösen Struktur keine gute Haftung erhält und somit die Oberfläche durch äußere Einflüsse (mechanisch oder auch durch den Gasstrom) leicht abgetragen werden kann. So weist die Schichtdicke in Bild 4.20 d) nur die Hälfte der erwarteten Dicke auf. Im Vergleich zu Bild 4.20 c) bildet sich jedoch ohne Kontaktschicht eine dickere,

dichte MCF-Spinellschicht aus. Die im Plasmaspritzverfahren aufgebrauchte Schutzschicht in Bild 4.20 e) weist eine Schichtstärke von ca. 30 μm auf. Die Schicht ist relativ dicht und weist nur im Oberflächenbereich Risse auf.

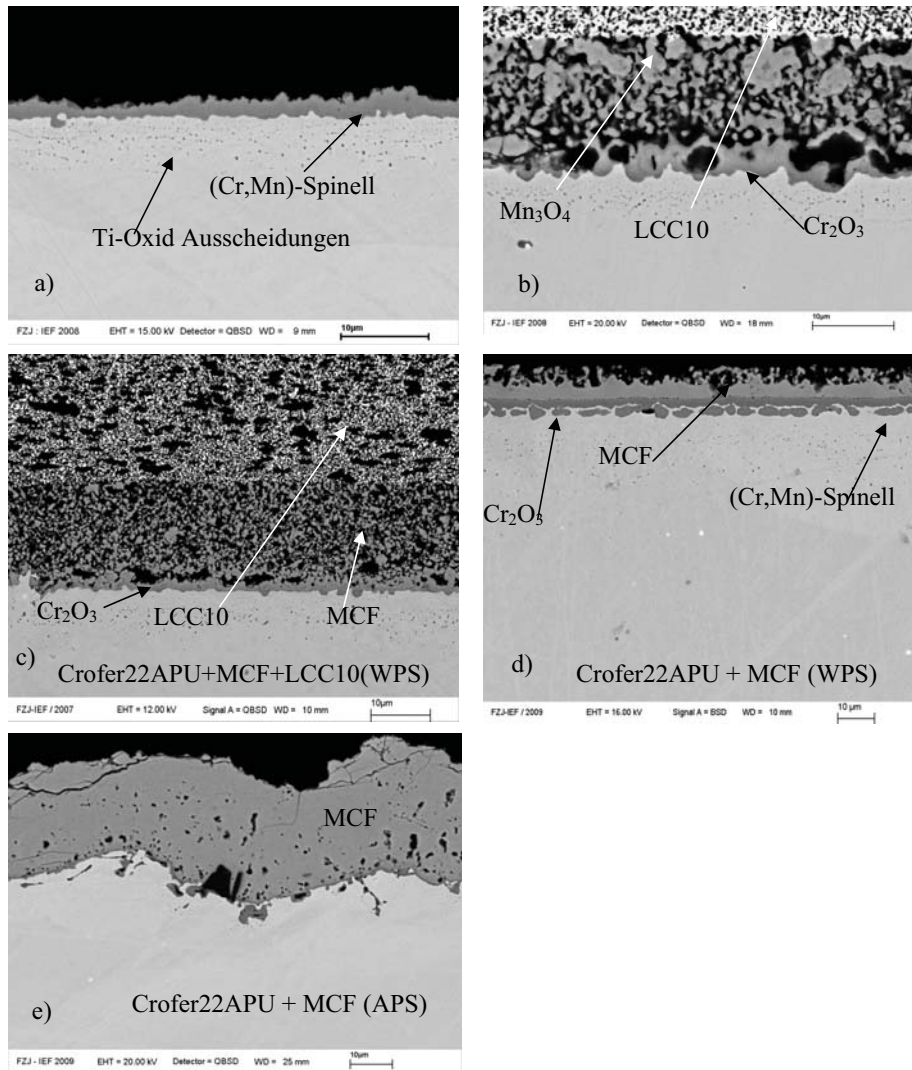


Bild 4.20: REM-Aufnahmen der Querschliffe beschichteter und unbeschichteter Crofer22APU-Proben nach 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.

In Bild 4.21 ist von der Probe Crofer22APU mit Mn_3O_4 und LCC10 zur genaueren Betrachtung der Grenzschichten ein EDX- LineScan entlang der gelb eingezeichneten Linie vom Stahl zu den Schichten hin durchgeführt worden. Deutlich erkennbar ist, dass sich oberhalb des Stahls ein ausgeprägter Cr-Peak von etwa 2 μm Breite ausgebildet hat. Dies lässt auf eine Cr_2O_3 - Schicht schließen. Im weiteren Verlauf verarmt jedoch der Chromanteil und ist ab etwa der Hälfte der Mn_3O_4 - Schichtdicke nicht mehr vorhanden. An der Grenzfläche zum LCC10 nimmt der Anteil jedoch wieder zu und bleibt im LCC10 weitestgehend konstant. Dies lässt auf eine Diffusion und Anlagerung des Chroms besonders zu den Grenzflächen hin schließen. Während die Mangankonzentration überwiegend konstant in der Schutzschicht bleibt, diffundiert besonders Kupfer aus der Kontaktschicht zur Grenzfläche Schutzschicht / Kontaktschicht, aber insbesondere auch zur Grenzfläche Schutzschicht / Stahl und bildet dort einen (Cr,Mn,Cu)-Spinell.

In Bild 4.22 ist der Line-Scan der plasmagespritzten MCF-Schicht auf Crofer22APU nach einer Auslagerung bei 800 °C für 1000 h an Luft und einer relativen Feuchte von 60 % bei 25 °C und 4 Thermozyklen gezeigt. Unterhalb der sehr dichten MCF-Schicht sind die Anfänge der Ausbildung von (Cr,Mn)-Spinellen kurz unterhalb der Stahloberfläche, wie sie auch schon u.a. in Bild 4.20 d) zu sehen sind, erkennbar.

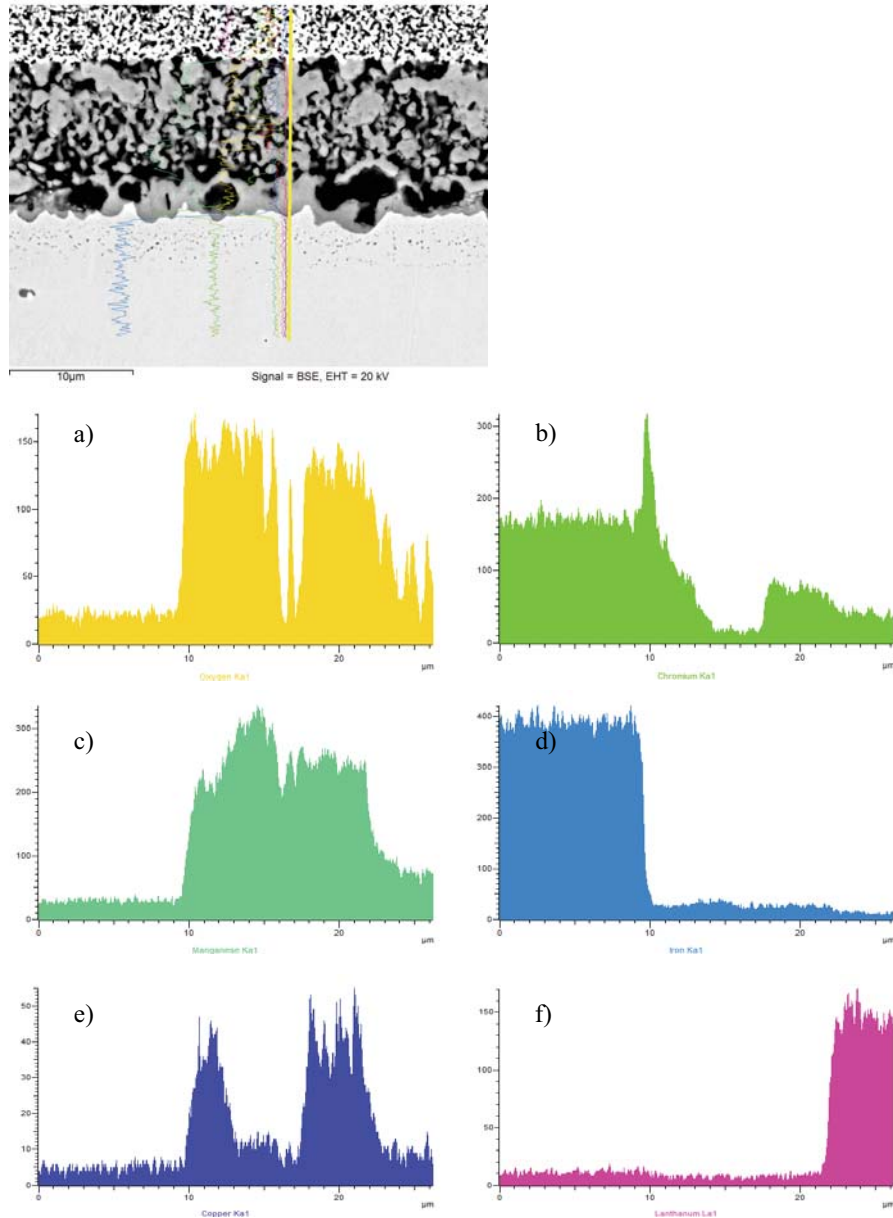


Bild 4.21: EDX-Line-Scan der beschichteten Crofer22APU-Probe (beschichtet mit Mn_3O_4 + LCC10) nach 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)), Kupfer (e)) und Lanthan (f)) sind gezeigt.

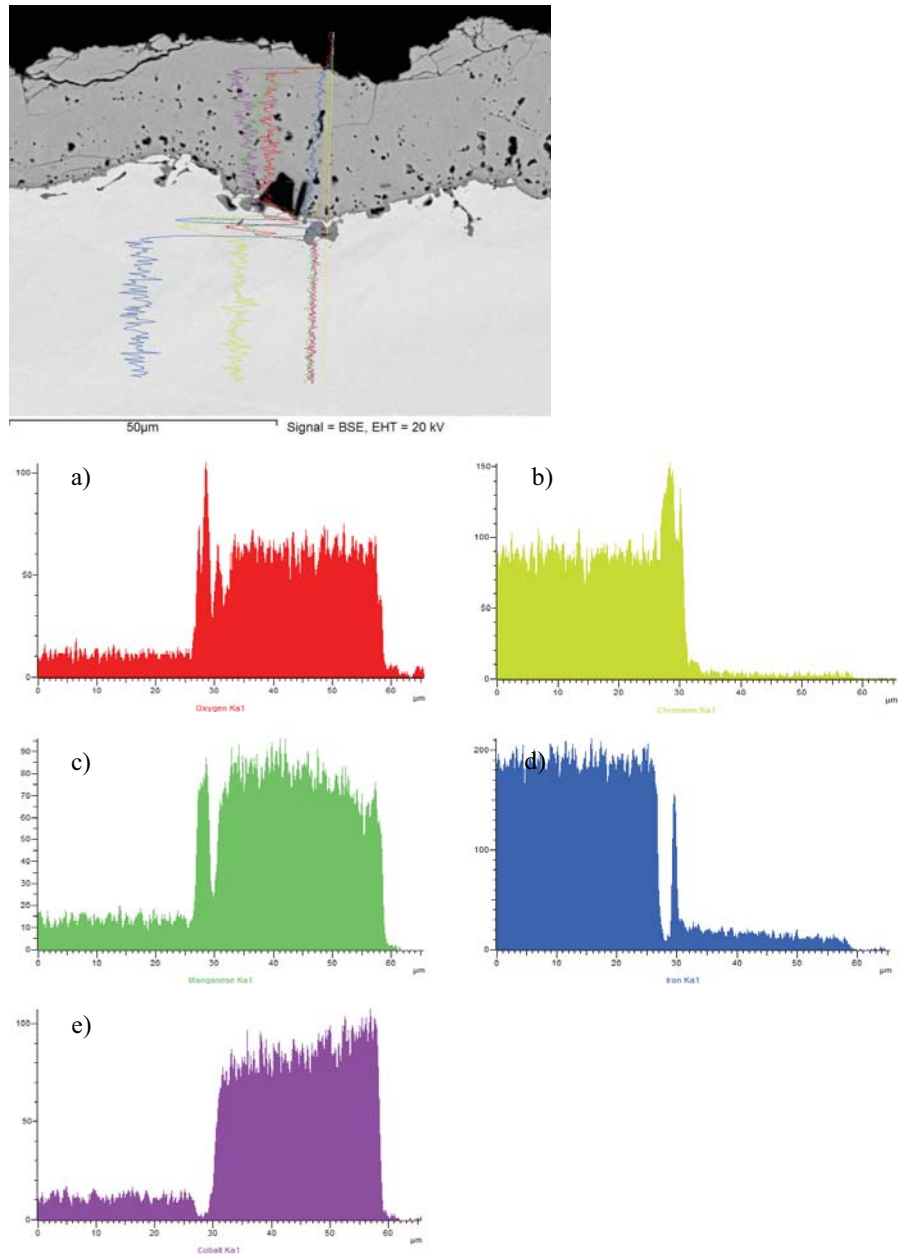


Bild 4.22: EDX-Line-Scan der beschichteten Crofer22APU-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C an Luft bei Standardfeuchte. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)) und Kobalt (e)) sind gezeigt.

4.3.3 CroferH

Bild 4.23 zeigt die Chromverdampfungsraten von unbeschichteten CroferH und beschichteten CroferH mit MCF-Schicht über einen Versuchszeitraum von 1000 h an Luft und Standardfeuchte. Der Verdampfungsverlauf des beschichteten Systems zeigt einen ähnlichen degressiven Verlauf wie auch der unbeschichtete CroferH. Der unbeschichtete CroferH weist Chromverdampfungswerte von $2 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nach 100 h $1 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nach 1000 h auf. Beim CroferH mit plasmabeschichteter MCF-Schicht wird die Chromfreisetzung im zeitlichen Verlauf um fast zwei Größenordnungen reduziert. Nach 100 h zeigt auch diese Schicht, ähnlich dem Crofer22APU (vgl. Bild 4.19), relativ hohe Anfangswerte von $1 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$, die dann aber im zeitlichen Verlauf Werte um $2 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ annehmen. Der CroferH weist somit bezüglich des Verdampfungsverhaltens ähnliche Eigenschaften auf wie der Crofer22APU.

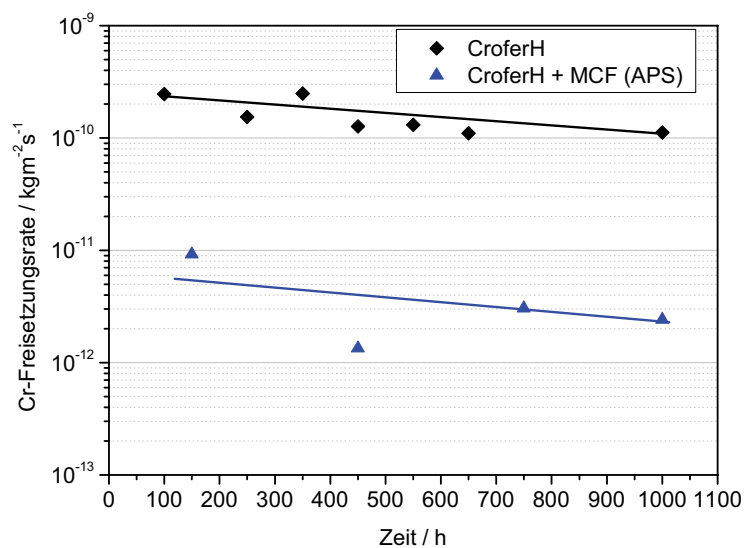


Bild 4.23: Chromabdampfraten von CroferH unbeschichtet und beschichtet mit der MCF-Schicht im APS-Verfahren aufgebracht, bei 800 °C über 1000 h an Luft und Standardfeuchte.

In Bild 4.24 a) ist die Oberflächentopographie der CroferH-Probe dargestellt. Die Textur ist durch das Schleifen bis zu einer Feinheit von P1200 entstanden. Die Oberfläche zeigt eine dünne Schutzschicht. Die Partikel auf dem Stahl sind siliziumhaltige Ausscheidungen, welche durch Korrosionsprozesse aus dem Reaktionsrohr herausgelöst werden. Bild 4.24 b) zeigt eine REM-Aufnahme von CroferH im Querschliff. An der Oberfläche bildet sich ähnlich wie beim Crofer22APU eine dichte (Cr,Mn)-Spinellschicht. Diese ist relativ homogen aufgebracht bei gleichmäßiger Dicke. Eine 5 µm dicke Zone innerer Korrosion mit Titanoxidausscheidungen zeigt sich unterhalb der Spinellschicht. Des Weiteren bilden sich sogenannte Laves-Phasen aus (Nb,Si)-Ausscheidungen. Diese weisen unterschiedliche Korngrößen auf befinden sich sowohl im Stahl als auch an der Grenzfläche Stahl / Spinell.

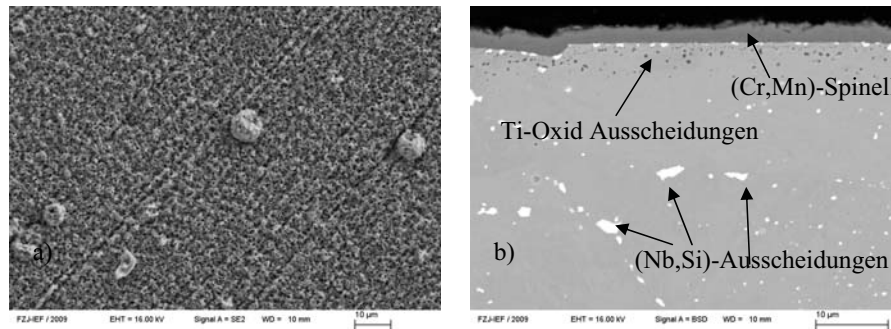


Bild 4.24: REM– Oberflächentopographie und Querschliff von CroferH nach 500 h bei 800 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

In Bild 4.25 ist eine REM-Aufnahme des Querschliffs mit EDX-Line-Scan der CroferH-Probe beschichtet mit MCF im Plasmaspritzverfahren gezeigt. Die Probe ist vorher für 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte ausgelagert worden. Die relativ dichte Schutzschicht weist lediglich einen geringen Anteil geschlossener Porosität bei einer Schichtdicke von ca. 20 µm auf. Auch hier sind Risse, vermutlich durch die Thermozyklisierung der Probe verursacht, zu erkennen. Eine 2 µm dicke Cr_2O_3 -Schicht bildet sich an der Grenzfläche zwischen Schutzschicht und Stahl.

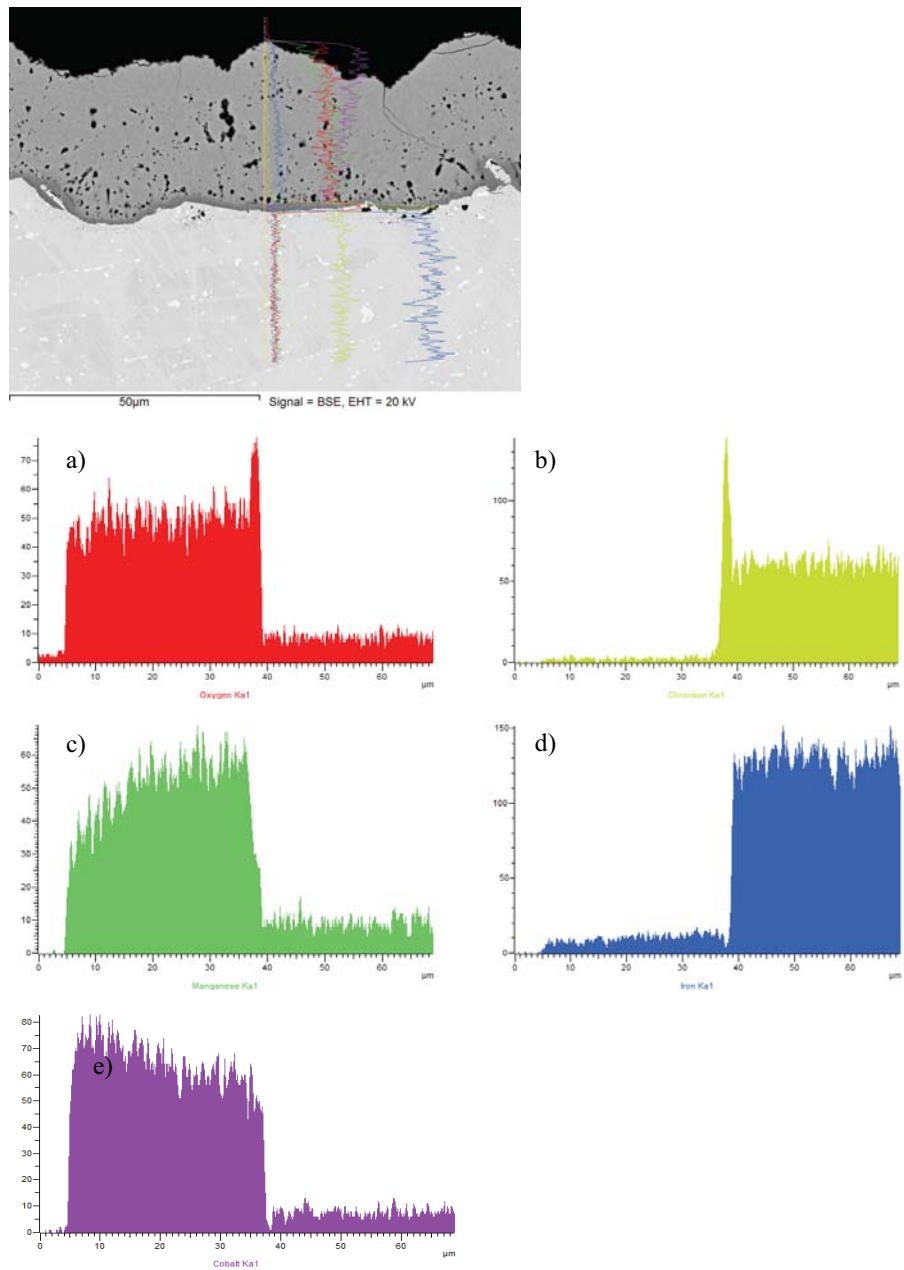


Bild 4.25: Line-Scan der beschichteten CroferH-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)) und Kobalt (e)) sind gezeigt.

4.3.4 IT 11

Die Chromfreisetzung von IT11-Stahl ist mit verschiedenen Beschichtungssystemen durchgeführt worden. In Bild 4.8 ist die Cr-Verdampfungsrate von den verschiedenen Beschichtungssystemen über der Zeit aufgetragen. Als Auslagerungsparameter ist eine Temperatur von 800 °C und eine Feuchte von $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ eingestellt worden.

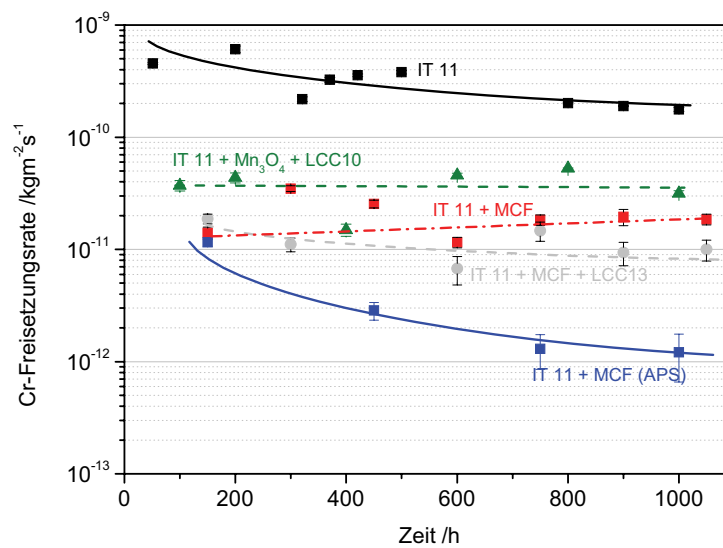


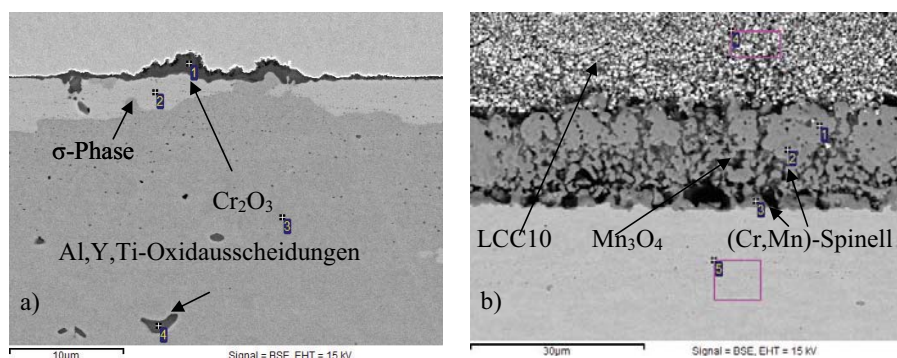
Bild 4.26: Cr-Freisetzungsrate unbeschichteter und beschichteter IT11-Proben über 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.

Nach 1000 h Auslagerung zeigt der unbeschichtete IT11 eine Chromfreisetzungsrate von $1 \cdot 10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und ist vom Kurvenverlauf leicht degressiv. Mit Mn_3O_4 als Schutzschicht und LCC10 als Kontaktschicht kann die Cr-Freisetzungsrate auf einen Wert von $2 - 3 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ reduziert werden, was einer Cr-Rückhaltung von etwa 80 % entspricht. Die Schutzschicht MCF ohne Kontaktschicht wird verglichen mit MCF und LCC13. Beide Systeme reduzieren die Chromabdampfung im Vergleich zum unbeschichteten Stahl um etwa eine Größenordnung. Unter Verwendung der Schutzschicht MCF und der Kontaktschicht LCC13 zeigt sich jedoch eine etwa 10 % niedrigere Abdampfrate als ohne diese Schicht.

Bild 4.27 zeigt eine Übersicht der REM-Aufnahmen der Querschliffe von IT11-Proben mit und ohne Beschichtung. In Bild 4.27 a) ist der unbeschichtete IT11 gezeigt. Sigma-Phasen mit einer Stärke von durchschnittlich 3 μm sind unterhalb der Oxidschicht erkennbar. Diese spröden Phasen entstehen bei tieferen Temperaturen während der Thermozyklisierung. An der Stahloberfläche, an der sich Sigma-Phasen gebildet haben, zeigt sich eine sehr dünne Cr_2O_3 -Schicht. An den Oberflächenbereichen, an denen sich keine Sigma-Phasen gebildet haben, konnte eine dickere Cr_2O_3 -Schicht festgestellt werden (Bild 4.27 a) Punkt 1). Somit hat die Bildung der Sigma-Phase entscheidenden Einfluss auf das Schichtwachstum und somit auch auf die Oberflächenmorphologie.

In Bild 4.27 b) reagiert die Chromoxidschicht mit dem aufgetragenen Mn zu (Cr,Mn)-Spinellen. Die aufgetragene Mn_3O_4 -Schutzsschicht weist eine poröse Struktur von 20 μm Dicke auf. Die poröse Struktur wird auch in Bild 4.27 c) deutlich, wenn keine Kontaktschicht aufgetragen wird. Die Schutzschicht weist mit 10 μm die Hälfte der eigentlich erwarteten Stärke auf. Allerdings sind dort keine Sigma-Phasen erkennbar.

Bei der aufgetragenen MCF-Plasmaschicht in Bild 4.27 d) ist eine starke Sigma-Phasenbildung erkennbar. Diese ist im Vergleich zu Bild 4.27 a) nicht homogen an der Oberfläche ausgebildet, sondern bildet sich statistisch verteilt aus. Die aufgetragene MCF-Plasmaschicht ist relativ rau und inhomogen an der Oberfläche und Grenzfläche zum Stahl. Eine vollständige Bildung einer dünnen Cr_2O_3 -Schicht an der Stahloberfläche ist nicht gegeben.



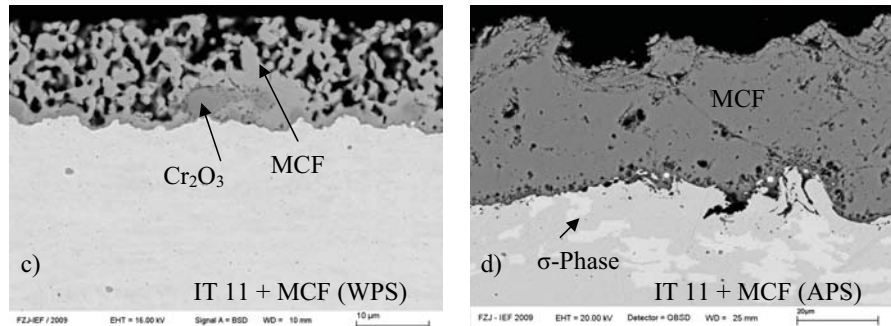


Bild 4.27: REM-Aufnahmen der Querschliffe der auf Cr-Freisetzung untersuchten Proben nach 1000 h bei 800 °C.

Bei genauerer Untersuchung der Plasmagespritzten MCF-Schicht auf IT11 mit Hilfe des Line-Scan (Bild 4.28) bildet sich unter der Schutzschicht eine sehr dünne Cr₂O₃-Schicht. Diffusion von Kobalt ist nicht sichtbar. Die Sigma-Phasen werden hauptsächlich durch Chrom- und Molybdänverbindungen gebildet. Die ungleichmäßige Oberflächenstruktur des Stahls ist auf die vorherige Sandstrahlung zurückzuführen.

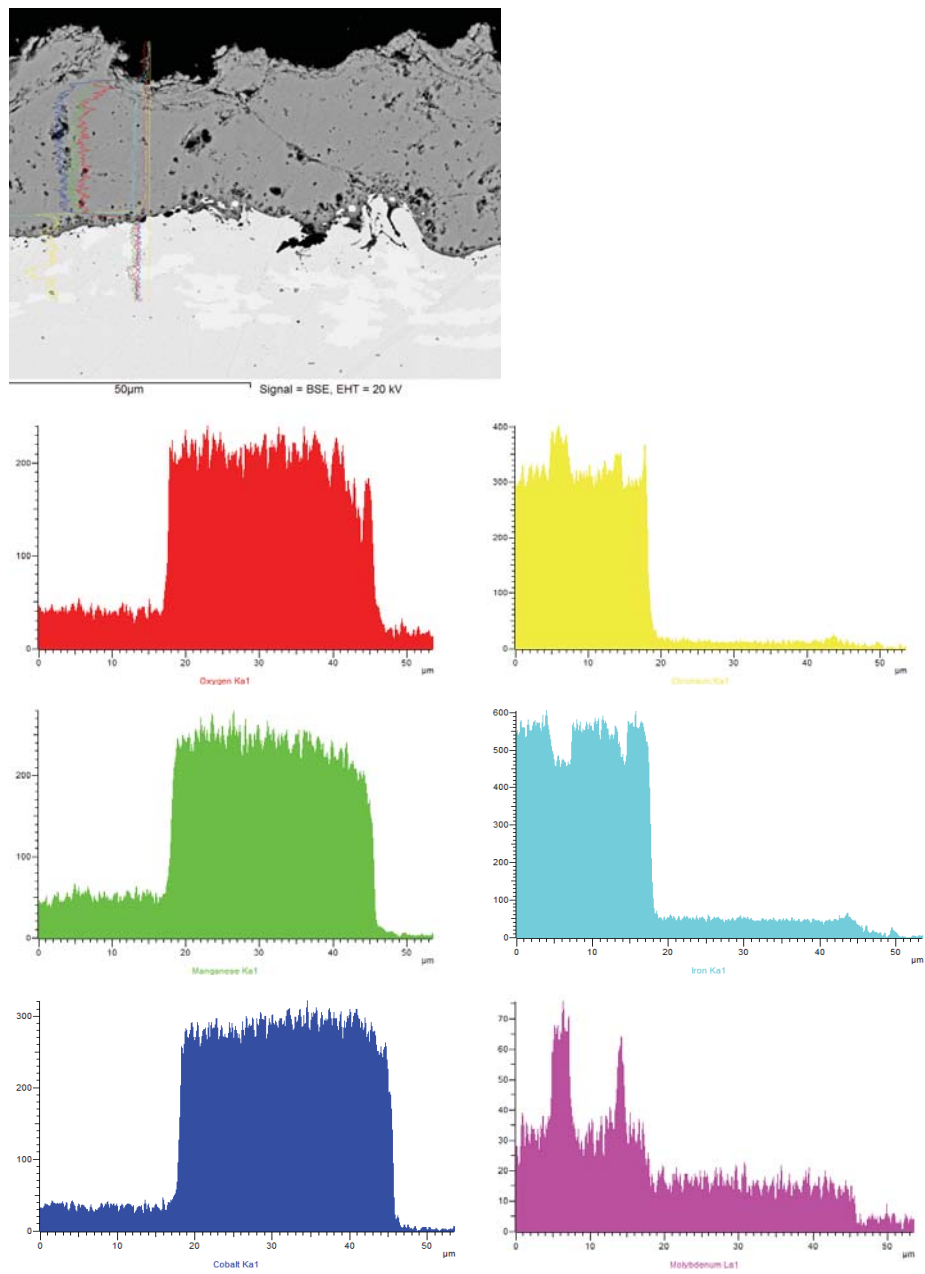


Bild 4.28: Line-Scan der beschichteten IT11-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C.

4.3.5 F17TNB

Der F17TNB wurde aufgrund der relativ kostengünstigen Herstellung in die Auswahl der zu untersuchenden Stähle mit aufgenommen. Aufgrund seines relativ geringen Gewichtsanteils an Chrom (ca. 17 %) liegt dieser Stahl an der Grenze der stabilen Chromoxidbildner. Durch seinen Mn-Gehalt bildet er an der Oberfläche eine schützende (Cr,Mn)-Spinellschicht, die jedoch eine geringe Haftung auf Stahl aufweist und deswegen zum Abplatzen der Deckschicht führen kann. Verstärkt werden diese Prozesse besonders durch die zyklische Temperaturführung während der Versuche, vermutlich durch den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

In Bild 4.29 sind die Chromabdampfraten von unbeschichteten F17TNB, sowie mit Beschichtungssystemen aufgetragen. Die Versuche sind bei 800 °C an Luft bei einer Feuchte von $1.9 \cdot 10^3$ Pa über verschiedene Laufzeiten thermozykliert worden. Die Chromverdampfungsraten zeigen einen zeitabhängigen Verlauf. Der unbeschichtete Stahl weist nach 100 h eine Abdampfrate von etwa $4 \cdot 10^{-10}$ $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf, die nach 1000 h Versuchsdauer auf etwa $1 \cdot 10^{-10}$ $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ sinkt. Bei der Yttriumbeschichtung wird eine dünne Yttriumfolie auf den Stahl aufgewalzt. Yttrium als reaktives Element senkt das Oxidwachstum der äußeren Schicht [56]. Gleichzeitig kann die Cr-Freisetzung um 50 % reduziert werden. Das Beschichtungssystem F17TNB mit Mn_3O_4 und LCC10 beinhaltet zusätzlich zur Schutzschicht eine Kontaktschicht, die im Brennstoffzellenbetrieb eine bessere Anbindung an die Kathode ermöglichen soll. Die beiden Schichten sind im WPS-Verfahren aufgebracht worden. Nach 100 h Versuchszeit ist die Cr-Freisetzung gegenüber der unbeschichteten Probe um ca. eine Größenordnung kleiner, allerdings steigt sie mit steigender Versuchszeit und nähert sich der Chromfreisetzungsrates der unbeschichteten Probe an. Die niedrigste Verdampfungsrates für den F17TNB-Stahl ist mit einer MCF-Beschichtung erzielt worden. Diese Beschichtung ist durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht worden. Die Cr-Freisetzung konnte mit dieser Beschichtung um mehr als eine Größenordnung gesenkt werden.

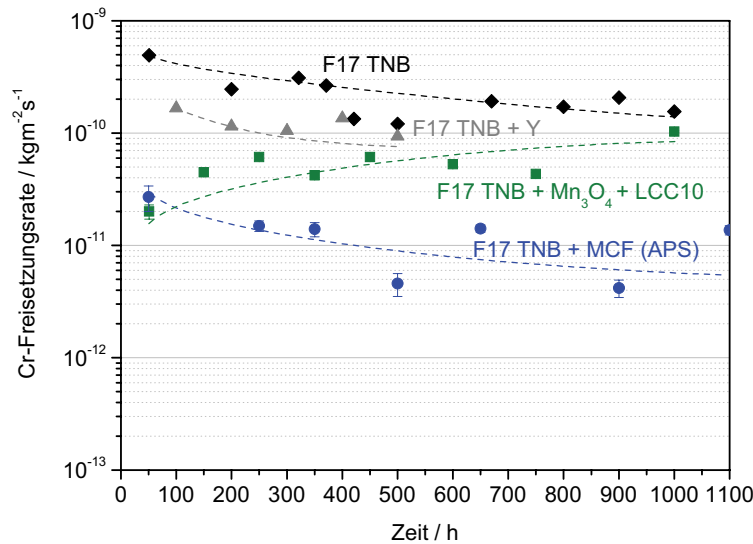


Bild 4.29: Cr-Freisetzungsraten unbeschichteter und beschichteter F17TNB-Proben bei 800 °C über 1000 h bei einer Standardfeuchte von $1.9 \cdot 10^3$ Pa.

Eine Beschichtung des Stahls mit MCF-Pulver im günstigeren WPS-Verfahren ist aufgrund des Abplatzens der Schicht während des Sinterns nicht möglich gewesen.

In Bild 4.30 sind zwei F17TNB-Proben mit der Beschichtung MCF und LCC10 nach der Sinterung dargestellt. Trotz der optimierten Beschichtungsparameter sind Rissbildungen in den Schichten sowie das Abplatzen des gesamten Beschichtungssystems sichtbar. Eine weitere Auslagerung würde bei dieser Beschichtung keinen Sinn ergeben, weil einerseits an den unbeschichteten Stellen die beschleunigte Verdampfung des Stahls gemessen würde, und andererseits die thermische Zyklierung während des Versuchs weiteres Abplatzen fördern würde. Auf weitere Untersuchungen wurde aus diesem Grunde verzichtet.

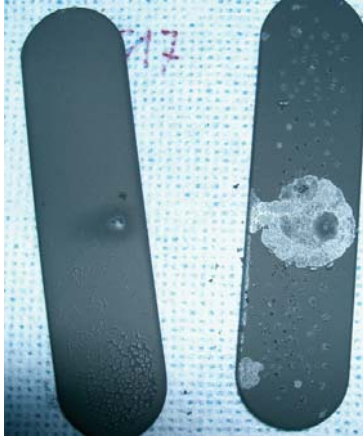


Bild 4.30: Beschichtung von F17TNB mit MCF und LCC10 mit dem WPS-Verfahren.

In Bild 4.31 sind die REM- Querschliffbilder mit F17TNB als Substratmaterial dargestellt. Der unbeschichtete F17TNB Bild 4.31 a) bildet unterhalb der (Cr,Mn)-Spinellschicht (Punkt 2) eine dünne Cr_2O_3 -Schicht (Punkt 3) aus. Ausscheidungen von (Nb,Si)-Oxidausscheidungen bilden sich sowohl im Stahl als auch unterhalb der Cr_2O_3 -Schicht. In Bild 4.31 b) ist der F17TNB beschichtet mit einer dünnen Yttrium-Folie gezeigt. Bild 4.31 c) zeigt den F17TNB mit Mn_3O_4 -Schutzschicht und LCC10 als Kontaktschicht. Deutlich sichtbar ist, dass die Schichten delaminiert sind und kaum Haftung aufweisen. Die Kontaktschicht ist über die gesamte Länge von der Schutzschicht abgetrennt. Die Schutzschicht ist fast vollständig abgetragen.

In Bild d) ist der F17TNB-Werkstoff mit MCF-Schicht zu sehen, die mit dem Plasmaspritzverfahren aufgebracht wurde. Die Schicht zeigt Inhomogenitäten in den Schichtdicken (Schwankungen zwischen $35\text{ }\mu\text{m}$ und $70\text{ }\mu\text{m}$) und eine relativ raue Oberfläche auf dem Substrat, verursacht durch vorhergehendes Sandstrahlen der Oberfläche.

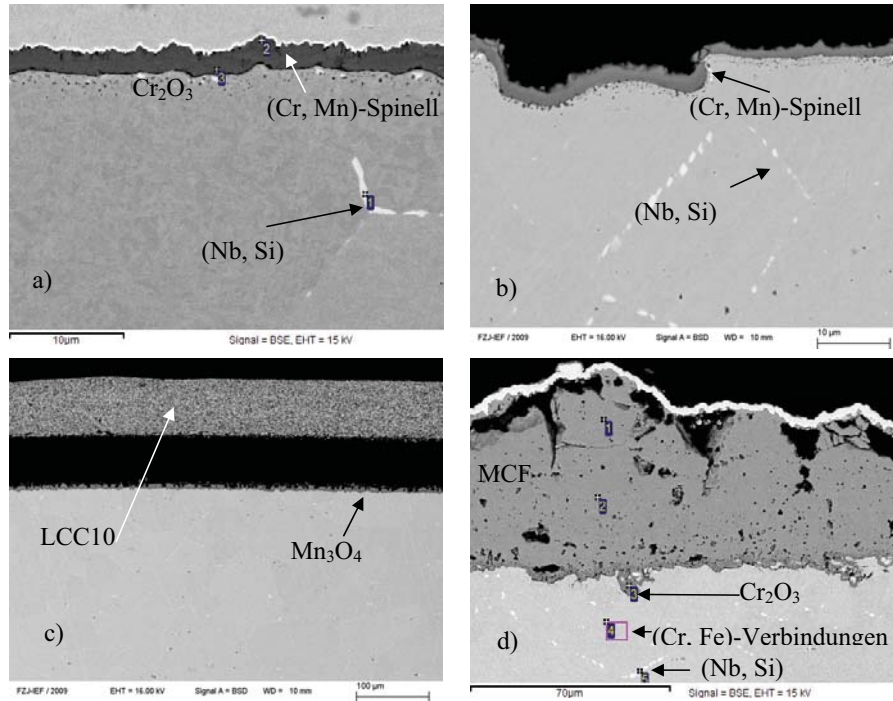


Bild 4.31: REM-Querschliffbilder der verschiedenen Beschichtungen nach 1000 h bei 800 °C. Bild a) zeigt einen herkömmlichen F17TNB, in Bild b) ist eine dünne Yttriumschicht auf der Oberfläche aufgebracht, Bild c) zeigt den F17TNB beschichtet mit Mn_3O_4 und Bild b) F17TNB beschichtet mit MCF mit dem APS-Verfahren.

4.3.6 Langzeitauslagerung

Für die Anwendung der Beschichtungsmaterialien in Stacks sind besonders Langzeitauslagerungen interessant, um die im Labor ermittelten Werte mit den tatsächlichen im Stackbetrieb gefundenen Chromwerten vergleichen zu können. Aus diesem Grunde wurden die beiden viel versprechenden Stähle (ITM und Crofer22APU) mit dem Beschichtungssystem MCF und LCC13 im Nasspulverspritzverfahren beschichtet und unter optimierten Bedingungen (Sintertemperatur 1050 °C für 10 h) über 3000 h bei 800 °C ausgelagert.

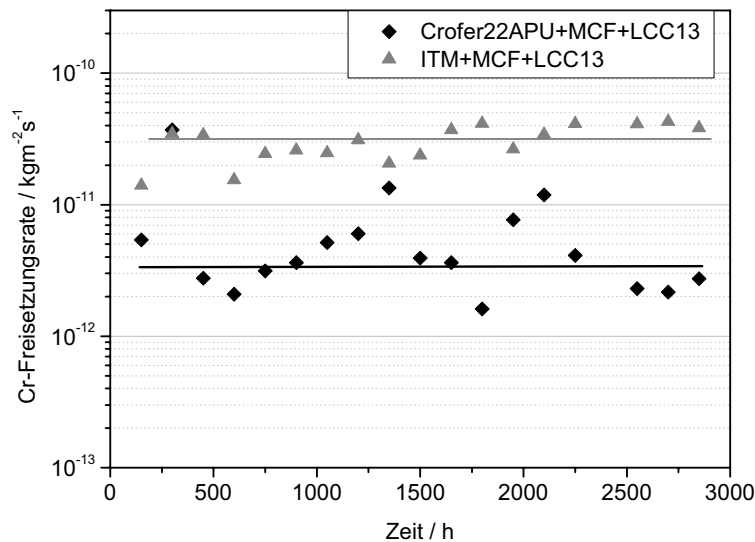


Bild 4.32: Chromverdampfungsraten der langzeitausgelagerten Proben (3000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C) von ITM und Crofer22APU mit MCF und LCC13 beschichtet im Nasspulverspritzverfahren nach optimierten Bedingungen.

Bei der Auslagerung des ITM mit MCF und LCC13 stellt sich über die Zeit eine relativ hohe Chromverdampfungsrate von etwa $2 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ein. Dieselbe Beschichtung mit Crofer22APU zeigt mit dem Wert um $2 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ hingegen eine deutlich niedrigere

Chromverdampfung um fast eine Größenordnung. Allerdings weisen die einzelnen Messpunkte eine größere Streubreite in der Größenordnung um den Faktor 10 auf.

In Bild 4.33 ist die REM-Aufnahme mit EDX-Punktanalyse vom Querschliff der Crofer22APU-Probe beschichtet mit MCF und LCC13 im Nasspulverspritzverfahren nach 3000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte dargestellt. Die EDX-Punktanalyse in Bild 4.33 weist im Bereich 1 die typische Elementzusammensetzung der Kontaktschicht LCC13 auf. Die Schutzschicht MCF ist innerhalb der 3000 h Auslagerung von 20 µm Soll-Schichtdicke auf 3 µm dichtgesintert. Beim Sinterprozess der MCF-Schicht sind Ablösungen der darüberliegenden Kontaktschicht nicht zu vermeiden, da diese in sich ein relativ stabiles Netzwerk darstellt. Nach 3000 h Auslagerung geht in diesem Fall die Kontaktfläche zwischen Schutzschicht und Kontaktschicht gegen Null, sodass hier in der Brennstoffzelle mit deutlichen Leistungsverlusten gerechnet werden kann. Die typische Schutzschichtzusammensetzung aus den Elementen Mn, Co und Fe ist in Bild 4.33 im Bereich 2 nicht mehr feststellbar. Vor allem Lanthan aus der Kontaktschicht und Spuren von Chrom können zusätzlich identifiziert werden. Auch in Punkt 3 der EDX-Punktanalyse aus Bild 4.33 ist eine erhöhte Konzentration von Fremdelementen nachweisbar. Die vorherigen Bilder mit einer Auslagerungsdauer von 1000 h bei 800 °C zeigen in diesem Bereich eine homogene Cr₂O₃-Schicht. Nach einer Auslagerung von 3000 h können auch Spuren von Mangan, Kobalt und Eisen gefunden. In Bild 4.33, Punkt 4 hat sich der (Cr, Mn)-Spinell ausgebildet, der wiederum in den Stahl hineinwächst.

Vor allem die Elemente aus der Kontaktschicht diffundieren bei langen Laufzeiten aus der Kontaktschicht in die Oxidschicht und lagern sich in den umliegenden Schichtsystemen an.

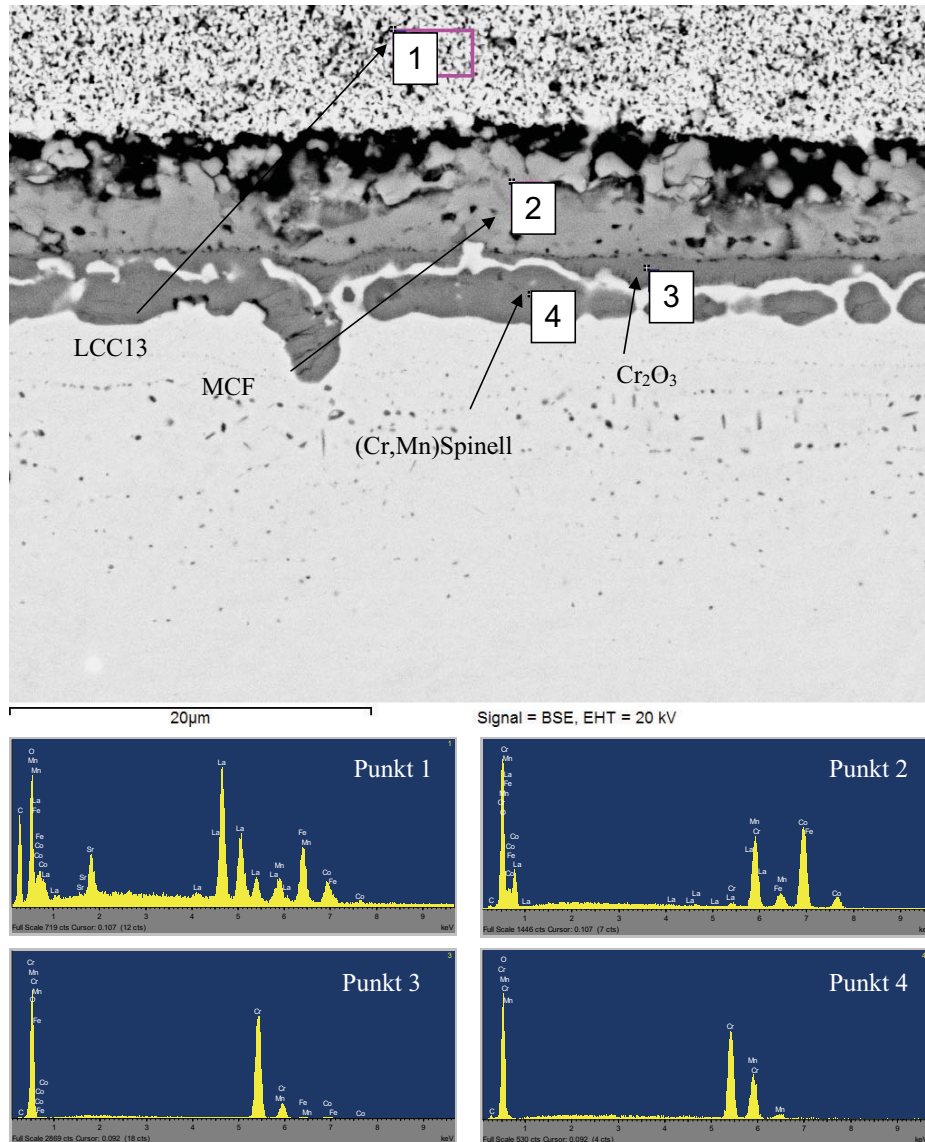


Bild 4.33: REM-Aufnahme von Querschliffen und EDX-Punktanalyse der Probe Crofer22APU mit MCF als Schutz- und LCC13 als Kontaktschicht nach 3000 h Auslagerung an Luft bei 800 °C und Standardfeuchte.

Bei der Auslagerung von ITM mit nasspulvergespritzter MCF-Schutz- und LCC13-Kontaktschicht über 3000 h an Luft bei 800 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. bei 25 °C ist eine inhomogenere Schichtverteilung als beim Crofer22APU feststellbar. Die REM-Aufnahme des Querschliffes mit EDX-Punktanalyse ist in Bild 4.34 aufgeführt. Das Spektrum in Bild 4.34 Punkt 1 zeigt die Elementzusammensetzung der Kontaktschicht LCC13. In der porösen Schutzschichtstruktur sind die Elementzusammensetzung in Bild 4.34 Punkt 2 und Punkt 3 ähnlich. Gegenüber der Ausgangszusammensetzung ist dort die Anwesenheit von Chrom aus dem Stahl und Lanthan aus der Kontaktschicht zu finden. In der dicht gesinterten Zone der Schutzschicht (Bild 4.34 Punkt 4) ist hingegen kein Lanthan feststellbar. Das Chrom reagiert jedoch mit der Schutzsschicht zu (Cr, Mn, Co, Fe)-Spinellen. Die dicht gesinterte Schutzschicht ist hier jedoch nicht gleichmäßig aufgebaut. Die Stärke variiert zwischen 2 µm und 4 µm. An den Positionen mit dünnerer Schichtstärke bilden sich Cr₂O₃-Phasen mit Materialstärken von 2 µm – 3 µm aus.

Die Kontaktschicht weist jedoch im Gegensatz zur Crofer22APU-Probe aus Bild 4.33 flächenmäßig Kontakt zur Schutzschicht aus. Dies könnte damit erklärt werden, dass der Anteil der porösen Struktur viel größer ist und die Sinterung noch nicht vollständig abgelaufen ist. Die höheren Chromverdampfungsraten der ITM-Probe kann mit der Ausbildung der inhomogeneren Struktur aufgrund der geringeren Mangankonzentration verbunden sein.

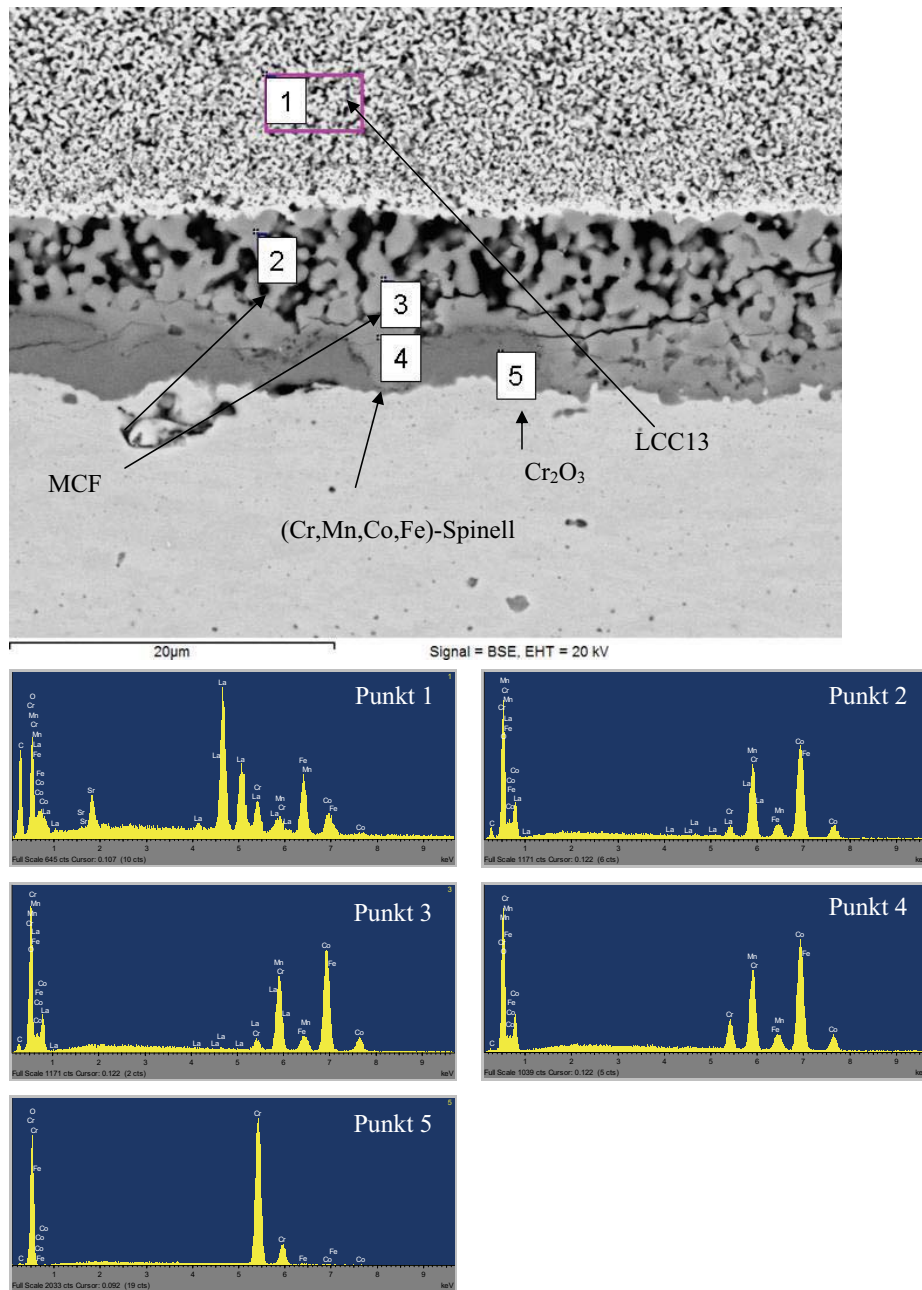


Bild 4.34: REM-Aufnahme von Querschliffen und EDX-Punktanalyse der Probe ITM mit MCF als Schutz- und LCC13 als Kontaktschicht nach 3000 h Auslagerung an Luft bei 800 °C und Standardfeuchte.

4.3.7 Schlussfolgerung für die Auswahl von Interkonnektoren und Schutzschichten für SOFC-Anwendung

Für die Anwendung der untersuchten Materialien und Schichtsysteme ist es notwendig die freigesetzten Mengen an Chrom zu kennen. In Bild 4.35 sind die freigesetzten Chrommengen der untersuchten Materialsysteme über 1000 h Auslagerungsdauer bei 800 °C an Luft gezeigt. Generell können diese Materialsysteme in Bezug auf Chromfreisetzung in 4 Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfasst die unbeschichteten Proben mit freigesetzten Chrommengen von $5 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$. Die zweite Gruppe umfasst die mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Proben, die Chrommengen von $1 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-2} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$ zeigen. Die dritte Gruppe erreicht Chrommengen, die im mittleren Bereich um $5 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-2}$ liegen. Diese Gruppe beinhaltet die Nasspulvergespritzten MCF-Schichten und die plasmagespritzte F17TNB-Probe. Die vierte Gruppe beinhaltet die plasmagespritzten Crofer22APU-, CroferH- und IT11-Proben mit abgedampften Chrommengen um $1 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-2}$.

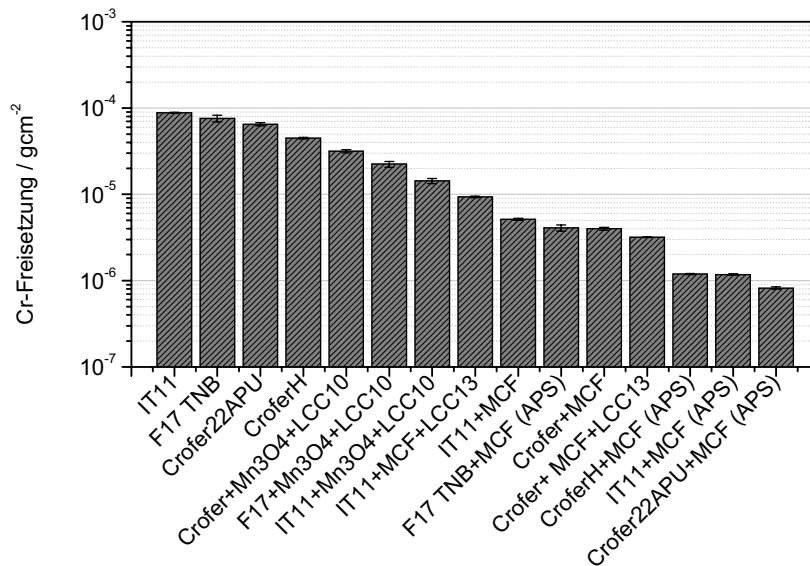


Bild 4.35: Vergleich der freigesetzten Mengen an Chrom der untersuchten Materialien nach 1000 h.

Für eine Einschätzung, inwieweit die hier untersuchten Schichtsysteme die Lebensdauer von Brennstoffzellen verlängern können, werden diese Daten mit Abschätzungen aus untersuchten Stacks verglichen. Es ist bekannt, dass die Freisetzung von Chrom aus Interkonnektorstählen eine Degradation der Zelle verursacht [127]. Aus Untersuchungen im Forschungszentrum Jülich wird eine Degradation von LSM-Zellen von 21 % auf 1000 h angenommen bei einer Betriebstemperatur von 800 °C. Auf dieser Grundlage hat Stanislawski eine Abschätzung seiner ermittelten Chromverdampfungsraten bezüglich der Lebensdauer in Stacks durchgeführt [123]. Die tatsächliche Degradation in einem Stack ist jedoch nicht nur von der Chrommenge abhängig. Andere Einflussfaktoren wie Zelldesign, Strömungsrate, Luftfeuchtigkeit, Temperaturverteilung über die Zelle, sowie die Wahl der sonstigen Komponenten spielen auch eine entscheidende Rolle.

Für mobile Anwendungen werden Degradationsraten für SOFC-Systeme von 2 % über 1000 h mit Betriebsstunden von 5000 h - 10000 h verlangt. Für stationäre Anlagen werden für Lebensdauern von 40000 h bis 100000 h Arbeiten von Stanislawski [123] erfüllen die Werkstoffe die erforderlichen 2 % für mobile Anwendungen, wenn diese nach 1000 h eine freigesetzte Menge an Chrom von unter $8 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$ aufweisen. Für stationäre Anwendungen müssen die freigesetzten Mengen an Chrom unter $1 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$ liegen, damit Lebensdauern von 40000 h – 100000 h bei Degradationsraten von 0.25 % pro 1000 h erreicht werden können. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme (siehe Bild 4.35) bedeutet dies, dass die Gruppe der unbeschichteten Stähle mit freigesetzten Chrommengen nach 1000 h $5 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ die geforderten Alterungsraten nicht erzielen können. Auch die zweite Gruppe mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Interkonnektorstählen kann mit freigesetzten Chrommengen von $1 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ die geforderte Lebensdauer nicht erreichen. Die dritte Gruppe mit im Nasspulverspritzverfahren hergestellten MCF-Schichten erreichen mit Chromverdampfungswerten um $5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2}$ nach 1000 h die geforderten Degradationsraten für mobile Anwendungen. Die vierte Gruppe der plasmagespritzten Interkonnektorstähle mit MCF als Schutzschicht erreicht sowohl die erforderliche Degradationsrate für mobile Anwendungen, als auch für stationäre Anwendungen. Bei der Verwendung von LSCF-Kathoden wird ebenfalls eine Degradation der Zelleistung aufgrund der Chromfreisetzung beobachtet [128]. Diese ist jedoch geringer.

4.4 Chromverdampfung bei 600 °C

Für die Verdampfungsmessungen von Chrom bei 600 °C sind kommerzielle Stähle ausgewählt worden, die vor allem gute Verarbeitbarkeit aufweisen. Typische Chrombasislegierungen und hochlegierte ferritische Stähle (Chromgehalt > 20 %) bilden bei diesen Temperaturen vermehrt spröde σ -Phasen [129], die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Bei Temperaturen von 600 °C ist jedoch auch die Gruppe der austenitischen Stähle verwendbar.

In Bild 4.36 ist die Chromfreisetzungsrate für verschiedene Stähle über der Zeit aufgetragen. Die Versuche sind in fünf Thermozyklen an Luft mit Standardfeuchte über insgesamt 500 h hinreichend auf Chromverdampfung untersucht worden. Bei einer Temperatur von 600 °C zeigen sowohl die austenitischen Stähle, als auch die ferritischen Stähle Chromverdampfungswerte im Bereich von $2 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bis $8 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Der neuentwickelte CroferH weist im Gegensatz zu den anderen untersuchten Stählen mit Werten von $3 \cdot 10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bis hin zu $5 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ die geringste Chromfreisetzung auf. Die Schwankungsbreite in der Cr-Freisetzung ist jedoch im zeitlichen Verlauf deutlich größer als bei den anderen Stählen. Dennoch ist die Verdampfungsrate im Durchschnitt um den Faktor 2 bis 5 niedriger als bei den anderen untersuchten Stählen.

Bei der Probenbezeichnung handelt es sich um die fünfstellige eindeutige DIN Werkstoffbezeichnung. Die Abkürzungen in den Klammern bezeichnen die interne Chargenbezeichnung. Beim CroferH handelt es sich um eine Laborcharge.

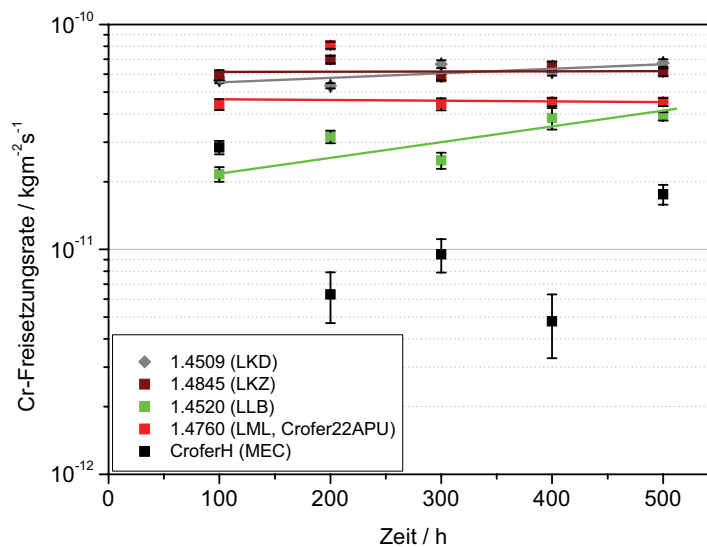


Bild 4.36: Chromverdampfung ausgeduhter ferritischer und austenitischer Stähle bei 600 °C an Luft für 500 h in 5 Thermozyklen bei einer Feuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.

In Bild 4.37 sind die REM-Aufnahmen der Querschliffbilder eines austenitischen und eines ferritischen Stahls gezeigt. Beide Stähle zeigen nach 1000 h dünne Oxidschichten mit ca. 1 µm Dicke. Die Probe LML bildet jedoch unter der Oxidschicht spröde FeCr-σ-Phasen aus.

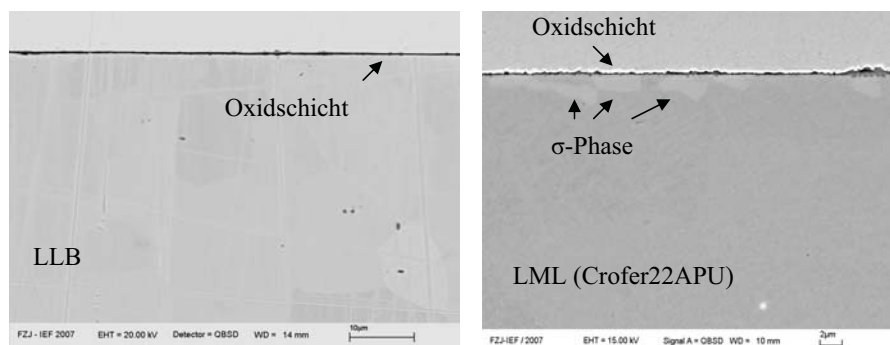


Bild 4.37: REM-Aufnahmen der Querschliffen der Probe LLB (austenitischer Stahl) und LML (ferritischer Stahl) nach einer Auslagerung bei 600 °C und 1000 h an Luft und Standardfeuchte.

5 Zusammenfassung

Aufgrund der Komplexität der Materialien und Zusammensetzungen führen geringe Abweichungen in den Elementverteilungen zu inhomogenen Schichtbildungen oder Delamination von Schutzschichtsystemen. Dies hat Auswirkungen auf die Chromverdampfungsraten. Durch die Thermozyklierung, die versuchsbedingt notwendig ist, werden diese Prozesse verstärkt. Messungen haben gezeigt, dass Abweichungen in der Größenordnung um den Faktor 2 keine Seltenheit sind.

Um den Anforderungen an die zulässigen Abdampfraten der SOFC gerecht zu werden, sind jedoch Beschichtungssysteme notwendig, die in der Chromfreisetzung Werte um 2 bis 3 Größenordnungen unter denen der unbeschichteten Werkstoffe liegen.

Für Einsatztemperaturen um 900 °C können chrombasierte ODS-Legierungen wie z.B. Durcrolloy (Plansee AG) verwendet werden. Diese mit dem HV-DC-VPS-Verfahren aufgetragenen Schichten enthielten jedoch noch geringe Restporositäten und wiesen nach der Thermozyklierung Risse in den Beschichtungen auf.

Zur Verringerung der Chromfreisetzung können Schichtsysteme auf den Stahl aufgetragen werden, die kompatibel mit den anderen SOFC-Werkstoffen sind. Ausschlaggebend für geringe Chromverdampfungsraten sind jedoch nicht nur ausreichend erforschte und geeignete Beschichtungssysteme, sondern auch die Wahl geeigneter Beschichtungsparameter- und Verfahren.

Das Beschichtungssystem Mn_3O_4 wird meist in Verbindung mit der Kontaktschicht LCC10 aufgetragen. Dieses System ist auf allen verwendeten Substraten anwendbar. Mit einer Chromverdampfungsrate im Bereich $10^{-11} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ wird die Chromrückhaltung gegenüber unbeschichteten Proben ($10^{-10} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$) wirkungsvoll gezeigt. Dieses Beschichtungssystem ist mittlerweile ausgereift und bezeichnet den Stand der Dinge in Jülicher SOFCs.

Das Beschichtungssystem $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (MCF) in Verbindung mit den Kontaktschichten LCC10 und LCC13 erweist sich als vielversprechend bezüglich der Chromrückhaltung. Diese Kombinationen ermöglichen eine weitere Verringerung der Chromabdampfrate auf ca. $10^{-12} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. LCC13 als Kontaktschicht weist in Verbindung mit der Schutzschicht gegenüber LCC10 in Bezug auf Chromverdampfung besser Werte auf.

Zusammenfassung

Die Kontaktschichten sind jedoch mechanisch sehr instabil und die Haftung auf den Schutzschichten ist als gering einzustufen.

Die Schutzschichten, bestehend aus MCF, hergestellt mit dem atmosphärischen Plasmaspritzverfahren zeigen bislang die beste Chromrückhaltung. Die dichten Schichten mit einer Dicke von ca. 20 µm weisen mit Werten von $1 \cdot 10^{-12} \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bislang die geringsten Chromabdampfraten auf.

Die Chromabdampfraten von CroferH zeigen ein ähnliches Verdampfungsverhalten als Crofer22APU.

Bei der Langzeitauslagerung sind erhebliche Diffusionsvorgänge feststellbar. Deutlich erkennbar sind die Reaktion von Chrom mit der Schutzschicht aus dem Stahl und die Diffusion von der Kontaktschicht in die Schutzschichten.

Bei der Einschätzung der Chromfreisetzung auf die Lebensdauer in einer Brennstoffzelle, ermöglichen nur die im atmosphärischen Plasmaverfahren gespritzten Schutzschichten die erforderlichen Werte für den stationären Betrieb. Die Nasspulvergespritzten MCF-Schichten erfüllen nach den Abschätzungen die Werte für mobile SOFC-Anwendungen. Diese Schichten sind jedoch nach dem Spritzvorgang porös und sintern im zeitlichen Verlauf zusammen, sodass dann der Kontakt zur Kontaktschicht verloren geht und somit eine Zelldegradation stattfinden kann.

6 Literatur

- [1] Bossel, U., *The Birth of the Fuel Cell (1835-1845). Complete Correspondence between Christian Friedrich Schoenbein and William Robert Grove*. . 2000, Oberrohrdorf.
- [2] Grove, W.R., *Phil. Mag.*, 1839. **14**: p. 127-130.
- [3] Feldenkirchen, W., *Werner von Siemens. Erfinder und internationaler Unternehmer*. 1996, München: Piper-Verlag.
- [4] Mond, L. and C. Langer, *Proc. Royal Soc.*, 1889. **46**: p. 296-304.
- [5] Baur, E. and H. Preis, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1937. **43**: p. 727-732.
- [6] Minh, N.Q., *CERAMIC FUEL-CELLS*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. **76**(3): p. 563-588.
- [7] Blum, L., *Worldwide SOFC technology overview and benchmark*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005. **2**(6): p. 482-492.
- [8] Blum, L. and R. Rippel, *Die SOFC Technologie-Prinzip, Status und Perspektiven*. Sechstes Fachforum ed. Oktober 1999: OTTI-Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e.V. Regensburg. 132-145.
- [9] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [10] Ledjeff-Hey, K., F. Mahlendorf, and J. Roes, *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*. 2. Auflage ed. 2001, Heidelberg: Müller-Verlag.
- [11] Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2000, Chichester: John Wiley & Sons, LTD.
- [12] Wagner, H.J. *Vorlesungsmanuskripte zum 4. Ferienkurs im Forschungszentrum Jülich*. in *Energieforschung*. 1998. Forschungszentrum Jülich.
- [13] Winkler, W., *Möglichkeiten der Auslegung von Kombikraftwerken mit Hochtemperaturbrennstoffzellen*. *BWK*, 1992. **44**(12): p. 533-538.
- [14] Khartchenko and N. V., *Umweltschonende Energietechnik*. 1997: Vogel Verlag.
- [15] Fergus, J., *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. *Journal of power sources*, 2006. **162**(1): p. 30-40.

- [16] Ledjeff-Hey, K., F. Mahlendorf, and J. Roes. *Einsatz von Brennstoffzellen*. 1999. leipzig: OTTI Technologie-Kolleg.
- [17] Ìvers-Tiffée, *Werkstoffe für die Energie- und Umwelttechnik*. 2005: Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruhe.
- [18] Veyo, S.E. and W.L. Lundberg. *Tubular Solid Oxide Fuel Cell Power Systems*. in *European Oxide Fuel Cell Forum*. 1996. Oslo/Norway.
- [19] Singhal, S.C., *Advances in solid oxide fuel cell technology*. Solid State Ionics, 2000. **135**: p. 305-313.
- [20] Minh, N.Q., *Solid oxide fuel cell technology – features and applications*. Solid State Ionics, 2004. **174**: p. 271-277.
- [21] Nernst, W., *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*. Zeitung für Elektrochemie, 1899. **6**: p. 41-43.
- [22] Steele, B.C.H. "State-of-the-art SOFC Ceramic Materials" in *Proceedings of the first European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 1994. Lucerne, Switzerland.
- [23] Tuller, H.L. and A.S. Nowick, *Doped Ceria as A Solid Oxid Electrolyte*. Journal of Electrochemical Society, 1975. **122**(2): p. 255-259.
- [24] Feng, M., et al., *Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte*. Journal of power sources, 1996. **63**: p. 47.
- [25] Wackerl, J., *Untersuchungen zum Einsatz neuer Werkstoffe für SOFC-Anwendungen*. Dissertation 2007, RWTH-Aachen.
- [26] Fergus, J., *Materials challenges for solid-oxide fuel cells*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2007. **59**(12): p. 56-62.
- [27] Badwal, S.P.S., et al., *Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1997. **99**: p. 297-310.
- [28] Morel, B., *Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC*. Applied catalysis, 2007. **323**: p. 181-187.
- [29] Fergus, J., *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2006. **177**(17-18): p. 1529-1541.
- [30] Kikuchi, R., *Novel anode materials for multi-fuel applicable solid oxide fuel cells*. Journal of alloys and compounds, 2006. **408**: p. 622-627.
- [31] Pena-Martinez, J., *Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC*. Journal of power sources, 2006. **159**(2): p. 914-921.

-
- [32] Plint, S., *Electronic transport in the novel SOFC anode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ $\pm \delta$* . Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 2005-2008.
- [33] Shiratori, Y., *$\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}-\text{ScSZ}$ anodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2006. **177**(15-16): p. 1371-1380.
- [34] Tietz, F., F.J. Dias, and A. Naoumodis. *Novel Anode Substrates for Planar Solid Oxide Fuel Cells*. in *3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 1998.
- [35] Buchkremer, H.P., U. Diekmann, and D. Stöver. *Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Supported Planar SOFC System*. in *European Oxide Fuel Cell Forum*. 1996. Oslo/Norway.
- [36] Ettler, M., *Characterisation of Ni-YSZ-Cermets with respect to redox stability(x)*. Fuel cells, 2007. **7**(5): p. 349-355.
- [37] Liu, B., *Electrochemical impedance investigation of the redox behaviour of a Ni-YSZ anode*. Journal of power sources, 2007. **165**(1): p. 114-119.
- [38] Van Herle, J., *Ageing of anode-supported solid oxide fuel cell stacks including thermal cycling, and expansion behaviour of $\text{MgO}-\text{NiO}$ anodes*. Journal of power sources, 2008. **182**(2): p. 389-399.
- [39] Waldbillig, D., *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(9-10): p. 847-859.
- [40] Malzbender, J., *Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2005. **176**(29-30): p. 2201-2203.
- [41] Haanappel, V.A.C., *Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions*. Journal of power sources, 2005. **150**: p. 86-100.
- [42] Yang, Z., J.W. Stevenson*, and K.D. Meinhardt, *Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys*. Solid State Ionics, 2003. **160**: p. 213-225.
- [43] Hilpert, K., W.J. Quadackers, and L. Singheiser, *Interconnects*. Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, ed. W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, Chichester: John Wiley and Sons Ltd. 1037-1054.
- [44] Yasuda, I., T. Ogiwara, and H. Yakabe. *Accumulation of Detailed Property Data for LaCrO_3 -Based Interconnector Materials*. in *Electrochemical Society Proceedings*. 2001.

- [45] Köck, W., et al. *Development and Processing of Metallic Cr Based Materials for SOFC Parts*. in *4th. Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*. 1995. Yokohama, Japan.
- [46] Kofstad, P., *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science Publisher Ltd. Vol. 132. 1998.
- [47] Lillerud, K.P. and P. Kofstad, *ON HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF CHROMIUM .1. OXIDATION OF ANNEALED, THERMALLY ETCHED CHROMIUM AT 800-DEGREES-1100-DEGREES-C*. Journal of the Electrochemical Society, 1980. **127**(11): p. 2397-2410.
- [48] Quadakkers, W.J., et al. *The Chromium Base Metallic Bipolar Plate-Fabrication, Corrosion and Cr Evaporation*. in *European Oxide Fuel Cell Forum*. 1996. Oslo/Norway.
- [49] Quadakkers, W.J., H. Greiner, and W. Köck. *Metals and Alloys for High Temperature SOFC Application*. in *SOFC Forum*. 1994. Lucern, Switzerland.
- [50] Kofstad, P. *On High Temperature Corrosion in SOFCs in 17th Riso International Symposium on Material Science: High Temperature Electrochemistry Ceramics And Metals*. 1996. Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark.
- [51] Huczowski, P., *Growth mechanisms and electrical conductivity of oxide scales on ferritic steels proposed as interconnect materials for SOFC's*. Fuel cells, 2006. **6**(2): p. 93-99.
- [52] Bertoldi, M., *Protective coatings of metallic interconnects for IT-SOFC application*. Journal of fuel cell science and technology, 2008. **5**(1).
- [53] Chen, X., et al., *Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs:oxidation kinetics and electrical properties*. Solid State Ionics, 2005. **176**: p. 425-433.
- [54] Fujita, K., et al., *Prevention of SOFC cathode degradation in contact with Cr-containing alloy*. Journal of power sources, 2004. **131**(1-2): p. 261.
- [55] Qu, W., et al., *Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects*. Journal of Power Sources, 2006. **153**: p. 114-124.
- [56] Qu, W., et al., *Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 335-350.

-
- [57] Subhash, C., *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Science Ltd. 2003: pp 173-195.
- [58] Birks, N. and G.H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. 1983, London: Edward Arnold.
- [59] Ertl, S., *Untersuchungen zur oxidationsbedingten Lebensdauer von Chromstählen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)*. Dissertation 2006, Aachen: RWTH-Aachen.
- [60] Software "Factsage". 2005, GTT-Technologies: Aachen.
- [61] Piron-Abellan, J., et al. *Ferritic Steel Interconnect for Reduced Temperature SOFC*. in *Electrochemical Society Proceedings*. 2001.
- [62] Quadakkers, W.J., et al. *Suitability of Ferritic Steels for Application As Construction Materials for SOFC Interconnects*. in *4th European SOFC Forum* 2000. Oberrohrdorf, Switzerland.
- [63] Froitzheim, J., *Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs*. Journal of power sources, 2008. **178**(1): p. 163-173.
- [64] Das, D., et al. *Chromium evaporation from SOFC interconnector alloys and degradation process by chromium transport*. in *1st European SOFC Forum*. 1994. Lucerne.
- [65] Gindorf, C., et al. *Chromium release from metallic interconnects with and without coatings*. in *4th Eur. SOFC Forum*. 2000.
- [66] Stanislawski, M., et al., *Chromium vaporization from high-temperature alloys I. Chromia-forming steels and the influence of outer oxide layers*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(4): p. A295-A306.
- [67] Huczowski, P., *Oxidation induced lifetime limits of chromia forming ferritic interconnector steels*. Journal of fuel cell science and technology, 2004. **1**(1): p. 30-34.
- [68] Huczowski, P., *Effect of component thickness on lifetime and oxidation rate of chromia forming ferritic steels in low and high pO(2) environments*. Materials at high temperatures, 2005. **22**(3-4): p. 253-262.
- [69] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. Vol. 2. 2001: Wiley-VCH.
- [70] Mortimer, C.E. and U. Müller, *Chemie*. Vol. 8. 2003, Stuttgart: Thieme.

- [71] Silberberg, *Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change*. 4th ed. 2006: Mc Craw Hill.
- [72] Langmuir, I., *The vapor pressure of metallic tungsten*. Physical review, 1913. **2**(5): p. 329-342.
- [73] Searcy, A.W., *Chemical and Mechanical Behavior of Inorganic Materials*, ed. A.W. Searcy, D.V. Ragone, and U. Colombo. 1968, New York: Wiley-Interscience.
- [74] Bestehorn, M., *Hydrodynamische Instabilitäten*, in *Hydrodynamik und Strukturbildung*. 2006. p. 221-301.
- [75] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. Second Edition ed. 1975, Oxford: Clarendon Press.
- [76] *Ellingham Diagramm*. 2007 [cited; Available from: <http://www.chem.mtu.edu/skkawatr/Ellingham.pdf>
- [77] Grabke, H.J. and G. Horz, *Kinetics and Mechanisms of Gas-Metal Interactions*. 1977. p. 155-178.
- [78] Kofstad, P., *High-Temperature Oxidation of Metal*. 1966, New York: John Wiley & Sons.
- [79] Wagner, C., *The theory of the warm-up process*. 1933. **21**: p. 25-41.
- [80] Quadakkers, W.J., *GROWTH MECHANISMS OF OXIDE SCALES ON ODS ALLOYS IN THE TEMPERATURE-RANGE 1000-1100-DEGREES-C*. Materials and corrosion, 1990. **41**(12): p. 659-668.
- [81] Quadakkers, W.J., *Growth rates of alumina scales on Fe-Cr-Al alloys*. Oxidation of Metals, 2004. **61**(1-2): p. 17-37.
- [82] Gindorf, C., L. Singheiser, and K. Hilpert, *Chromium vaporization from Fe,Cr alloys used as interconnect in fuel cells*. steel res., 2001. **72**(11+12): p. 528-533.
- [83] Essuman, E., *The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys*. Oxidation of metals, 2008. **69**(3-4): p. 143-162.
- [84] Opila, E.J., *Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of CrO₂(OH)(2)(g)*. The journal of physical chemistry. A, 2007. **111**(10): p. 1971-1980.
- [85] Jiang, S.P., et al., *Deposition of chromium species at Sr-doped LaMnO₃ electrodes in solid oxide fuel cells: I. mechanism and kinetics*. J. Electrochem. Soc., 2000. **147**(11): p. 4013-4022.

- [86] Konysheva, E.E., et al., *Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. A765-73.
- [87] Hilpert, K., *Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3642-3647.
- [88] Paulson, S.C. *Use of an "open" triple-phase boundary to demonstrate where chromium contaminants initially deposit at the LSM-YSZ interface*. in *SOFC VIII*. 2003.
- [89] Paulson, S.C. and V.I. Birss, *Chromium poisoning of LSM-YSZ SOFC cathodes*. J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(11): p. A1961-A1968.
- [90] Hansson, A.N., et al., *X-ray diffraction investigation of phase stability in the Co-Cr-O and the Fe-Co-Cr-O systems in air at 1323 K*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **402**: p. 194-200.
- [91] Garcia-Vargas, M.J. *Use of SOFC Metallic Interconnect Coated with Spinel Protective Layers using the APS Technology*. in *Proceedings of the 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-X)* 2007: ed.: K. Eguchi, S. C. Singhal, H. Yokokawa, J. Mizusaki. - Pennington.
- [92] Kiefer, T.M. *Interaction between protective coating and metallic interconnect used for SOFC application* in *7th European SOFC Forum : Tagungsband / ed.: J. A. Kilner. - European Fuel Cell Forum*,. 2006. Oberrohrdorf, Schweiz: Dr. U. Bossel.
- [93] Kurukowa, H., et al., *Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium coatings*. Solid State Ionics, 2007. **178**: p. 287-296.
- [94] Lim, D.P., et al., *influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed LSMO coating on SOFC metallic interconnector*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**: p. 1248-1251.
- [95] Petric, A., *Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures*. J. Am.Ceram.Soc., 2007. **90**(5): p. 1515-1520.
- [96] Regnault, M.V., Ann. Chim. Phys., 1845. **15**: p. 129-237.
- [97] von Wartenberg, H., Zeitschrift für Elektrochemie, 1933. **19**: p. 482-489.
- [98] Knudsen, M., *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*. Annalen der Physik, 1909. **4**: p. 999-1016.

- [99] Knudsen, M., *Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen*. Annalen der Physik, 1909. **4**: p. 179-193.
- [100] Knudsen, M., *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers*. Annalen der Physik, 1915. p. 697-708.
- [101] Hofmeister, H.K., *ZUM EINFLUSS DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT AUF DIE ERMITTLUNG VON GLEICHGEWICHTSDAMPFDRUCKEN MIT DER MITFÜHRUNGSMETHODE*. Zeitschrift für Elektrochemie, 1960. **64**(4): p. 513-517.
- [102] Gindorf, C., L. Singheiser, and K. Hilpert, *Vaporisation of chromia in humid air*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(2-4): p. 384-387.
- [103] Schäfer, H., *Chemische Transportreaktionen*. 1962, Weinheim: Verlag Chemie GmbH. p.25.
- [104] Incropera, F.P. and D.P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 1990, New York: John Wiley&Sons.
- [105] Eckert, E.R.G. and R.M. Drake, *Heat and Mass Transfer*. 1959, New York: McGraw-Hill Book Co.
- [106] Mersmann, A., *Stoffübertragung*. 1986, Berlin: Springer-Verlag.
- [107] Merten, U. and W.E. Bell, *The Characterization of High-Temperature Vapors*. 1967, New York: John Wiley & Sons. pp. 91.
- [108] Bartuli, C., *Thermal spraying and the fabrication of coatings with tailored electromagnetic properties*. Inorganica chimica acta incorporating f-Block elements, 2008. **361**(14-15): p. 4077-4088.
- [109] Heimann, R, B., *Plasma spray coating*. 2008: Wiley-Vch. 449
- [110] Bernecki, T.F.; *Thermal spray coatings: properties, processes and applications*. in *Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference*. 1992. Pittsburg
- [111] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition*. Measurement science & technology, 2000. **11**(12): p. 1826.
- [112] Nelms, S.M., *ICP Mass Spectrometry Handbook*. 2005, Oxford. 485.
- [113] Joachim, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker - Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. 2002: Wiley-Vch.

- [114] Vargaftik, N.B., *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*. 1975, New York: John Wiley & Sons.
- [115] Butler, J., *NEUTRON-ACTIVATION ANALYSIS FOR PLATINUM IN CR₂O₃*. Journal of radioanalytical chemistry, 1972. **10**(1): p. 47.
- [116] Khalifa, H., *ANALYSIS OF CHROMITE AND CHROME MAGNESITE BY MEANS OF POTENTIOMETRIC EDTA TITRATIONS*. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1974. **272**(5): p. 367-367.
- [117] Pechini, M.P., *Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes for Producing same*. in *United States Patent Office*. 1962: USA.
- [118] Pechini, M.P., *Method of Preparing Lead And Alkaline Earth Titanates And Niobates And Coating Method Using The Same To Form A Capacitor*, in *United States Patent Office*. 1967: USA.
- [119] Henne, R.H., T. Franco, and R. Ruckdäschel, *High-Velocity DC-VPS for Diffusion and Protecting Barrier Layers in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. Journal of Thermal Spray Technology, 2006-12. **15**(4): p. 695 - 700.
- [120] Hauler, F., *Plasmagespritzte Schutzschichten zur Verhinderung der Chrom-abdampfung bei metallischen Interkonnektoren der SOFC*, in *Diplomarbeit*. 2007. Forschungszentrum Jülich
- [121] Kiefer, T., *Entwicklung neuer Schutz und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen*. Dissertation. 2008. Ruhr-Universität Bochum
- [122] Institut für Werkstoffe und Verfahren 1. März 2009. Forschungszentrum Jülich. [cited; Available from: <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-1/datapool/page/36/presentation.pdf>.
- [123] Stanislawski, M., *Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs)*. Dissertation. 2006. RWTH-Aachen
- [124] Gindorf, C., *Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorkomponenten für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)*. Dissertation. 2001. RWTH-Aachen
- [125] Tietz, F., *Interface reactions between electrically conductive ceramics and ferritic steel in SOFC stacks: I. The system Cr-22Fe-0.5Mn/Mn₂O₃/(La,Ca)(Cr,Co,Cu)O₃*. Materials science & engineering B. Solid-state materials for advanced technology, 2008. **150**: p. 135-140.

- [126] Huczowski, P. and W.J. Quadackers, *Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant fo interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. 2007. Forschungszentrum Jülich
- [127] Badwal, S.P.S., R. Bolden, and K. Föger. in *3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 1998. Nantes, France.
- [128] Simner, S.P., et al., *SOFC performance with Fe-Cr-Mn alloy interconnector*. J. Electrochem. Soc., 2005. **152**(2): p. A740-A745.
- [129] Marucco, A., *Phase transformations during long-term ageing of Ni---Fe---Cr alloys in the temperature range 450-600 °C*. Materials Science and Engineering A, 1995. **194**(2): p. 225-233.

Anhang

Mathematischer Anhang

Die Proben für die Transpirationsversuche sind nach der Vorlage von Bild 0.1 geschnitten.

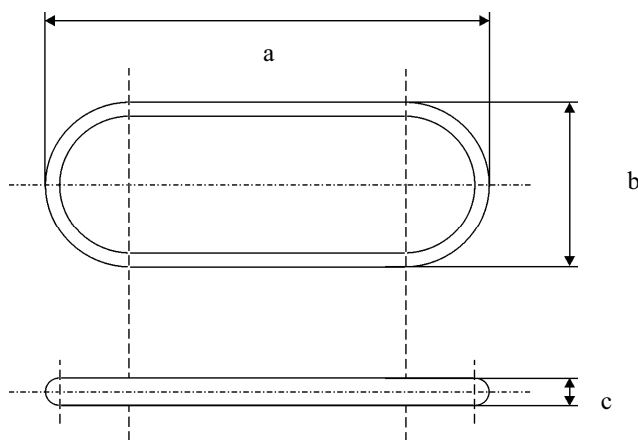


Bild 0.1: Probengeometrie für Transpirationsversuche

Für die Berechnung der Oberfläche ist in Bild 0.2 zur besseren Anschaulichkeit eine dreidimensionale Darstellung gezeigt.

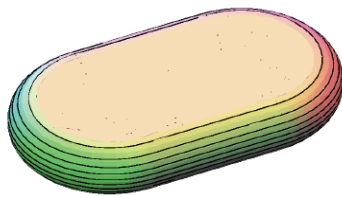


Bild 0.2: Dreidimensionale Darstellung der Probengeometrie

Zur Berechnung der gewünschten Werte, wird der Probekörper in zwei wesentliche Bestandteile unterteilt: Die beiden Halbkreisrundflächen, die zusammen einem Volltorus entsprechen, und die Verbindung zwischen diesen Halbkreisrundflächen.

Der Volltorus

Bild 0.3 zeigt eine dreidimensionale Abbildung eines Volltorus, wie er für die Berechnung der Probengeometrie relevant ist.

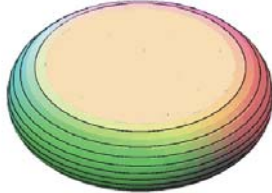


Bild 0.3: Geometrische Darstellung eines Volltorus

Die Oberfläche eines Volltorus lässt sich berechnen über die Gleichung

$$A_{\text{Volltorus}} = 2\pi^2 rR + 2\pi R^2, \quad (0.1)$$

wobei r der Radius der äußeren Rundung und R der Abstand des Zentrums des Umlaufs zum Mittelpunkt des rotierenden Kreises ist.

Für die Probengeometrie gilt: $r = \frac{c}{2}$ und $R = \frac{b-c}{2}$.

Eingesetzt in Gleichung (0.1) ergibt sich dann

$$A_{\text{Volltorus}} = 2\pi^2 \left(\frac{c}{2} \right) \left(\frac{b-c}{2} \right) + 2\pi \frac{(b-c)^2}{4} \quad (0.2)$$

Weiter vereinfacht folgt dann

$$A_{\text{Volltorus}} = \frac{\pi}{2} (b-c)(\pi c + (b-c)) \quad (0.3)$$

Das Verbindungsstück

Die Oberfläche des Verbindungsstücks (Bild 0.4) berechnet sich aus der Mantelfläche eines Zylinders und zweimal der Fläche eines Rechtecks.

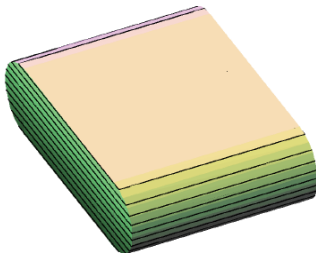


Bild 0.4: Dreidimensionale Darstellung des Verbindungsstückes

Die Oberfläche eines vollständigen Zylinders kann mit

$$A_{\text{Zwischenstück}} = 2\pi r^2 + 2\pi rh \quad (0.4)$$

bestimmt werden. Zur Berechnung des Gesamtobjektes wird nur die Mantelfläche, also die Oberfläche ohne die beiden Kreisflächen an den Enden des Zylinders, benötigt.

Die Fläche des Zylinders lässt sich über

$$A_{\text{Zylinder}} = 2\pi rh \quad (0.5)$$

bestimmen. Mit $r = \frac{c}{2}$ und $h = a - b$ ergibt sich:

$$A_{\text{Zylinder}} = 2\pi \frac{c}{2}(a - b). \quad (0.6)$$

Weiter vereinfacht führt die Gleichung zu:

$$A_{\text{Zylinder}} = \pi c(a - b) \quad (0.7)$$

Die Fläche des Rechtecks ergibt sich aus

$$A_{\text{Rechteck}} = tl, \quad (0.8)$$

wobei t die Tiefe und l die Länge des Rechtecks sind.

Mit $t = b - c$ und $l = a - b$ erfolgt daraus

$$A_{\text{Rechteck}} = (b - c)(a - b) \quad (0.9)$$

Für das gesamte Verbindungsstück gilt

$$A_{\text{Verbindungsstück}} = A_{\text{Zylinder}} + 2A_{\text{Rechteck}} \quad (0.10)$$

Nach Einsetzen der Gleichung (0.7) und Gleichung (0.9) in Gleichung (0.10) folgt daraus:

$$A_{\text{Verbindungsstück}} = \pi c(a - b) + 2(b - c)(a - b) \quad (0.11)$$

Für die Gesamtoberfläche der Probe gilt:

$$A_{\text{Probengeometrie}} = A_{\text{Volltorus}} + A_{\text{Verbindungsstück}} \quad (0.12)$$

Nach Einsetzen der Gleichung (0.3) und Gleichung (0.11) in Gleichung (0.12) ergibt sich für die Probenoberfläche

$$A_{\text{Probenoberfläche}} = \frac{\pi}{2}(b - c)(\pi c + (b - c)) + \pi c(a - b) + 2(b - c)(a - b) \quad (0.13)$$

Bildverzeichnis

Bild 3.1:	Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle nach [9].	6
Bild 3.2:	Vergleich der Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und dem Carnot-Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur [14].	9
Bild 3.3:	Tubulare Zelldesigns nach Siemens Westinghouse	12
Bild 3.4:	Planare Brennstoffzelle nach [19]	12
Bild 3.5:	Verschiedene Varianten für planare SOFC (A = Anode, E = Elektrolyt, C = Kathode, AS = Anodensubstrat) [20]	13
Bild 3.6:	FeCr-Phasendiagramm [60]	16
Bild 3.7:	Zeitlicher Verlauf des Massenverlustes bei reaktions- und diffusionskontrollierter Verdampfung.	23
Bild 3.8:	Richard-Ellingham-Diagramm für verschiedene Oxide nach [76].	25
Bild 3.9:	Degradationsmechanismus nach Hilpert [87]	27
Bild 3.10:	Transpirationsprinzip schematisch	30
Bild 3.11:	Schematische Darstellung der Abhängigkeit zwischen Abdampfmenge und Strömungsrate.	30
Bild 3.12:	Schematischer Verlauf der Konzentrationsgrenzschicht für laminare Strömung [104]	34
Bild 3.13:	Schematischer Verlauf des Strömungsprofils an der Probe bei turbulenter Strömung nach [106]	36
Bild 4.1:	Nasspulverspritzanlage für planare und tubulare Brennstoffzellen des Forschungszentrum Jülich	37
Bild 4.2:	Bild der Vakuum Plasma Spritzkammer des DLR.	38
Bild 4.3:	Schematischer Abbildung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppelter Plasmquelle	40
Bild 4.4:	Schematischer Aufbau der Transpirationsanlage	41
Bild 4.5:	Übersichtsbild des Reaktionsrohres mit Details	43
Bild 4.6:	Chromablagerungen im Reaktionsrohr	44
Bild 4.1:	Geometrie der Proben für Verdampfungsmessungen	49
Bild 4.2:	Foto der APS-Anlage mit Roboter (orange) [122]	51

Bild 5.1:	Mittelwert der Cr-Verdampfungsraten von 4 Crofer22APU-Proben nach 5 Thermozyklen bei 800 °C und einer Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.....	57
Bild 5.2:	Chromfreisetzungsrates von Crofer22APU mit und ohne Schutzschicht. Die Auslagerungsdauer beträgt 1200	58
Bild 5.3:	REM-Aufnahmen von Querschliffen der ausgelagerten Probe nach 1200 h für die un-beschichteten Proben und 1300 h für die beschichteten Proben bei 800 °C und einer Feuchte von 60 % rel. bei 25 °C. Bild a) und b) zeigen die unbeschichteten Proben von der Ober- und Unterseite. Bild c) – Bild f) zeigt eine Übersicht der Beschichtung der Probe simulierte Fügung.	60
Bild 5.4:	Wasserdampfpartialdruckabhängigkeit der Chromverdampfung bei anwendungstypischen Temperaturen von 800 °C für Crofer22APU und 900 °C für Ducrolloy (CFY).	61
Bild 5.5:	Cr-Freisetzungsrates von CFY mit und ohne Schutzschichten an Luft bei 900 °C (500 h, Standardfeuchte).	62
Bild 5.6:	REM-Aufnahmen der Probenoberfläche (Bild a)) und des Querschliffs (Bild b)) mit zugehöriger EDX-Punktanalyse der unbeschichteten CFY-Probe nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.	63
Bild 5.7:	REM-Oberflächentopographie und Querschliff mit Elementverteilungskarten von CFY beschichtet mit LSM nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.....	64
Bild 5.8:	REM-Oberflächentopographie (Bild a)) und Querschliff (Bild b)) mit Elementverteilungskarten von CFY beschichtet mit MCF nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.	65
Bild 5.9:	REM-Oberflächentopographie (Bild a)) und Querschliff (Bild b)) mit Elementverteilungskarten vom CFY mit der Doppelbeschichtung MCF und darauf LSM nach 500 h bei 900 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.	66
Bild 5.10:	Beispiele für abgeplatzte Deckschichten bei nicht optimierten Beschichtungsparametern. Bild a) zeigt ein Beispiel für IT 11 mit MCF und LCC10, b) für Crofer22APU, c) und d) für F17 TNB mit selbigen Schichtsystem, unmittelbar nach der Beschichtung.	67

Bild 5.11:	Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Chromverdampfung bei einer Auslagerung der Proben über 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.	69
Bild 5.12:	REM-Aufnahmen des Querschliffs der sandgestrahlten Probe Crofer22APU mit MCF-Beschichtung. An den eingezeichneten Punkten sind EDX-Punktanalysen durchgeführt worden.	71
Bild 5.13:	REM-Aufnahmen des Querschliffs der polierten Probe Crofer22APU mit MCF-Beschichtung. An den eingezeichneten Punkten sind EDX-Punktanalysen durchgeführt worden.	73
Bild 5.14:	Rauheitsmessungen an polierten und sandgestrahlten Proben. Bild a zeigt die sandgestrahlte Probe ausgelagert bei 950 °C, Bild b die polierte Probe.	75
Bild 5.15:	Chromfreisetzung in Abhängigkeit der Sintertemperatur und einer anschließenden Auslagerung bei 800 °C für 1000 h an Luft bei einer Feuchte von 60 % rel. Bei 25 °C.	77
Bild 5.16:	REM-Aufnahmen der Querschliffe der Crofer22APU-Proben mit MCF- und LCC10-Schicht. In Bild a) und b) sind diese für eine Sintertemperatur von 950 °C gezeigt, in Bild c) und d) für 1050 °C.	78
Bild 5.17:	Einfluss der Kontaktschicht auf die Cr-Verdampfung nach einer Auslagerung bei 800 °C für 1000 h an Luft und Standardfeuchte.	79
Bild 5.18:	EDX-Punktanalyse der Probe Crofer22APU mit MCF- und LCC10-Schicht.	80
Bild 5.19:	Übersicht über die Chromabdampfzeiten von Crofer22APU mit unterschiedlichen Beschichtungssystemen.	83
Bild 5.20:	REM-Aufnahmen der Querschliffe beschichteter und unbeschichteter Crofer22APU-Proben nach 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.	84
Bild 5.21:	EDX-Line-Scan der beschichteten Crofer22APU-Probe (beschichtet mit Mn_3O_4 + LCC10) nach 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)), Kupfer (e)) und Lanthan (f)) sind gezeigt.	86

Bild 5.22:	EDX-Line-Scan der beschichteten Crofer22APU-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C an Luft bei Standardfeuchte. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)) und Kobalt (e)) sind gezeigt.	87
Bild 5.23:	Chromabdampfraten von CroferH unbeschichtet und beschichtet mit der MCF-Schicht im APS-Verfahren aufgebracht, bei 800 °C über 1000 h an Luft und Standardfeuchte.	88
Bild 5.24:	REM– Oberflächentopographie und Querschliff von CroferH nach 500 h bei 800 °C und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.	89
Bild 5.25:	Line-Scan der beschichteten CroferH-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C. Die Konzentrationen von Sauerstoff (a)), Chrom (b)), Mangan (c)), Eisen (d)) und Kobalt (e)) sind gezeigt.	90
Bild 5.26:	Cr-Freisetzungsraten unbeschichteter und beschichteter IT11-Proben über 1000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte.	91
Bild 5.27:	REM-Aufnahmen der Querschliffe der auf Cr-Freisetzung untersuchten Proben nach 1000 h bei 800 °C.	93
Bild 5.28:	Line-Scan der beschichteten IT11-Probe (beschichtet mit MCF) nach 1000 h bei 800 °C.	94
Bild 5.29:	Cr-Freisetzungsraten unbeschichteter und beschichteter F17TNB-Proben bei 800 °C über 1000 h bei einer Standardfeuchte von $1.9 \cdot 10^3$ Pa.	96
Bild 5.30:	Beschichtung von F17TNB mit MCF und LCC10 mit dem WPS-Verfahren.	97
Bild 5.31:	REM-Querschliffbilder der verschiedenen Beschichtungen nach 1000 h bei 800 °C. Bild a) zeigt einen herkömmlichen F17TNB, in Bild b) ist eine dünne Yttriumschicht auf der Oberfläche aufgebracht, Bild c) zeigt den F17TNB beschichtet mit Mn_3O_4 und Bild b) F17TNB beschichtet mit MCF mit dem APS-Verfahren.	98
Bild 5.32:	Chromverdampfungsraten der langzeitausgelagerten Proben (3000 h bei 800 °C an Luft und Standardfeuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C) von IT11 und Crofer22APU mit MCF und LCC13 beschichtet im Nasspulverspritzverfahren nach optimierten Bedingungen.	99

Anhang

Bild 5.33:	REM-Aufnahme von Querschliffen und EDX-Punktanalyse der Probe Crofer22APU mit MCF als Schutz- und LCC13 als Kontaktschicht nach 3000 h Auslagerung an Luft bei 800 °C und Standardfeuchte.	101
Bild 5.34:	REM-Aufnahme von Querschliffen und EDX-Punktanalyse der Probe IT11 mit MCF als Schutz- und LCC13 als Kontaktschicht nach 3000 h Auslagerung an Luft bei 800 °C und Standardfeuchte.	103
Bild 5.35:	Vergleich der freigesetzten Mengen an Chrom der untersuchten Materialien nach 1000 h.	104
Bild 5.36:	Chromverdampfung ausgesuchter ferritischer und austenitischer Stähle bei 600 °C an Luft für 500 h in 5 Thermozyklen bei einer Feuchte von 60 % rel. Feuchte bei 25 °C.	107
Bild 5.37:	REM-Aufnahmen der Querschliffen der Probe LLB'(austenitischer Stahl) und LML (ferritischer Stahl) nach einer Auslagerung bei 600 °C und 1000 h an Luft und Standardfeuchte.	107
Bild A.1:	Probengeometrie für Transpirationsversuche	121
Bild A.2:	Dreidimensionale Darstellung der Probengeometrie	121
Bild A.3:	Geometrische Darstellung eines Volltorus	122
Bild A.4:	Dreidimensionale Darstellung des Verbindungsstückes.	122

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Übersicht über verschiedene Brennstoffzellentypen nach [10, 16, 17].....	11
Tabelle 4.1: Materialeinsatz für die Spinellherstellung.....	46
Tabelle 4.2: Chemische nominelle Zusammensetzung der untersuchten Interkonnektorstähle in Gew.-% (ICP-OES).....	48
Tabelle 5.1: Daten zur Gleichgewichtsmessung an Pulvern verschiedener Zusammensetzungen, wie sie sich aus den hier untersuchten Schichtsystemen bilden könnten.	55
Tabelle 5.2: Versuchsmatrix für Vorversuche zur Beschichtung von Crofer22APU mit MCF und LCC10.....	68

Abkürzungen und Formelzeichen

\dot{V}_0	Volumenstrom des Trägergases [m^3/s]
\dot{V}_k	Volumenstrom des Trägergases + Wasserdampf [m^3/s]
\bar{j}_v	der mittlere spezifische Massenstrom
\bar{v}	für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit [ms^{-1}]
A	Fläche [m^2]
a	Proportionalitätskonstante [m/s]
a(Ox.)	Aktivität der oxidierenden Substanz
a(Red.)	Aktivität der reduzierenden Substanz
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
a_i	Aktivität der Substanz i
A_p	Probenoberfläche
APS	Atmospheric Plasma Spraying, atmosphärisches Plasmaspritzverfahren
APU	<i>Auxiliary Power Unit</i> , zusätzliche Bordstromversorgungseinheit
a_v	dimensionsloser Verdampfungskoeffizient
Bal	<i>balanced</i> , Ausgleich
BHKW	Blockheizkraftwerk
BSE	Rückstreuelektronen
C_0	Konzentration zur Zeit 0
Cermet	<i>ceramik and metal</i> , Keramik und Metall
CGO	Cerium-Gadolinium-Oxid
Cs	Konzentration zur Zeit s
Cv	Konzentration zur Zeit v
D	Diffusionskoeffizient [m^2/s]
DC-VPS	Vakuum-Plasmaspritz-Verfahren
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMFC	Direkt-Methanol Brennstoffzelle
E	elektromotorische Kraft [V]
E^0	Normalpotential einer Halbzelle bei Standardbedingungen
E_{Anode}	Potential der Anode

EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i> , Mikrosonde
E_{Kathode}	Potential der Kathode
EVD	Electrochemical Vapor Deposition, elektrochemische Gasphasenabscheidung
F	Faradaykonstante
GDC	Gadolinium-dotiertes Cerium
$\text{GEF}^0(\text{T})$	Gibbs Freie Energiefunktion
GuD	Gas und Dampf
h_x	lokaler Massenübertragungskoeffizient [m/s]
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEF	Institut für Energieforschung
j_{ideal}	ideale Massenstrom
j_{real}	reale Massenstrom
$j_v(x)$	lokaler spezifischer Massenfluss [kg/m ² s]
k	lineare Wachstumskonstante [m/s]
K	Gleichgewichtskonstante
k_0	transportierte Stoffmenge des Trägergases
k_c	subparabolische Wachstumskonstante
k_e	Verdampfungsrate [kg/m ² s]
KEMS	Knudsen-Effusions-Massenspektroskopie
k_{\log}	logarithmische Wachstumskonstante
k_p	parabolische Zeitkonstante [m/ \sqrt{s}]
K_p	Gleichgewichtskonstante für Gase
k_v	Transportrate
k_w	transportierte Feuchtemenge des Wasserdampfes
l	Länge [m]
L	Probenlänge mit laminarer Strömung
LCC10	$(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$
LCC13	LaCoCu- Verbindung geheimhaltungspflichtiger Zusammensetzung
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_{3-\delta}$

Anhang

LSCF	LaSrCoFe- Verbindung
LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ - Verbindung
M_c	molare Masse des Trägergases [kg/mol]
MCF	$\text{MnCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$
MCFC	Karbonatschmelzen Brennstoffzelle
Me	Metall
m_v	verdampfte Masse
M_v	molare Masse der verdampften Spezies
M_w	molare Masse des Wassers [kg/mol]
ODS	Oxide Dispersion Strengthened, oxidpartikelverstärkte Legierung
$p_{(i)}$	Partialdampfdruck der Substanz i [Pa]
p^0	Standarddruck (101325 Pa)
PAFC	Phosphorsäure Brennstoffzelle
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle
PL	poliert
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdampfdruck [Pa]
p_v	Partialdampfdruck der verdampften Spezies
PVAC	Polyvinylacetat
r	Radius der äußeren Rundung [m]
R	allgemeine Gaskonstante [J/kmol]
R_a	mittlere Rauigkeit [μm]
Re	Reynoldszahl
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_{max}	maximale Rauigkeitsamplitude [μm]
r_R	Rohrradius
Sc	Schmidt-Zahl
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , Rasterelektronenmikroskopie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SG	sandgestrahlt
Sh	Sherwood-Zahl
slpm	Standard Liter pro Minute

SOFC	<i>Solid Oxid Fuel Cell</i> , Oxidkeramische Brennstoffzelle
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
T ₁	untere Temperatur
T ₂	obere Temperatur
T _M	Kalibrierungstemperatur
WPS	<i>Wet Powder Spraying Process</i> , Nasspulverspritzenverfahren
x	Weglänge [m]
YSZ	Yttrium-dotiertes Zirkonoxid
z	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ΔG^0	Standardenergie [J/mol]
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH^0	Standardreaktionsenthalpie [J/mol]
Δm	Massenabnahme der Probe
ΔS^0	Standardreaktionsentropie [J/molK]
η	Wirkungsgrad
η_{id}	idealer Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge [nm]
μ	dynamische Viskosität
μ^0	chemisches Potential
ν	kinematische Zähigkeit [m ² /s]
π	Pi
ρ	Dichte [kg/m ³]
σ	sigma
\dot{v}	Strömungsrate [m/s]
φ_i	Fugazitätskoeffizient

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser für die Möglichkeit bedanken, an dem von ihm geführten Institut für Energieforschung: Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) diese Dissertation anfertigen zu können. Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. U. Reisgen möchte ich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats danken und die anregenden Diskussionen.

Für die Betreuung der Dissertation danke ich Dr. T. Markus.

Ein besonderer Dank geht an Dr. E. Wessel für die sorgfältigen Analysen der Proben und Anfertigung der Bilder mittels Elektronenmikroskopie. Danken möchte ich auch Herrn Dr. W.J. Quadackers und Herrn Dr. V. Shemet für die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen. Herrn P. Joeken danke ich für die Bereitstellung der IT, des weiteren Herrn P. Zillikens (Elektrik und Elektronik), Herrn W. Dank (Sicherheit) und natürlich Herrn G. Pütz (Mechanik).

An das Schwesterinstitut IEF-1 geht mein Dank insbesondere an Dr. F. Tietz für die Zusammenarbeit im Bereich der Bereitstellung von Schutzschichtmaterialien und das Auftragen der Schutzschichtsysteme.

Für die Hilfe bei der nasschemischen Präparation und der Bereitstellung von Infrastruktur in der ZCH bedanke ich mich bei Herrn M. Michulitz und Frau H. Lippert. Für die Bestimmung der Chromgehalte mit ICP-MS danke ich die Gruppe von Dr. J.S. Becker, insbesondere Frau Dr. U.Seeling und Frau A. Zimmermann.

Abschließend danke ich noch allen ungenannten KollegInnen aus dem Forschungszentrum Jülich, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, die mir erst alles ermöglicht haben.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
von T. Kirchartz (2009), IV, 198 Seiten
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI Seiten
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 Seiten
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 Seiten
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3

Kurzfassung

Metallische Werkstoffe in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs) verursachen durch die Verdampfung von Chrom Alterungseffekte an der Kathode.

In der vorliegenden Arbeit werden Schutzschichtsysteme bei verschiedenen Anwendungstemperaturen in Hinblick auf Chromfreisetzung untersucht. Die Chromfreisetzungsraten sind abhängig von der Art der Beschichtung. Während die im Nasspulverspritzverfahren hergestellten Schutzschichten poröse Strukturen aufweisen, die im zeitlichen Verlauf reaktiv zusammensintern, bilden plasmagespritzte Schutzschichten dichte Morphologien aus, die eine gute Chromrückhaltung aufweisen.

Autor

René Trebbels studierte Metallurgie und Werkstofftechnik an der RWTH-Aachen. 2006 – 2009 arbeitete er als Doktorand am Institut für Energieforschung des Forschungszentrums Jülich. Der Inhalt dieses Buches wurde veröffentlicht im Rahmen einer Doktorarbeit im Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Aachen (RWTH).

Institut für Energieforschung IEF-2 Werkstoffstruktur und Eigenschaften

Die Forschungsschwerpunkte des IEF-2 sind die Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen für effiziente Gas- und Dampfkraftwerke, für Hochtemperaturbrennstoffzellen und für thermisch hochbelastete Komponenten in Kernfusionsanlagen. Einen weiteren Forschungsschwerpunkt bilden Gastrennmembranen zur Abscheidung von CO_2 bei zukünftigen neuen Kraftwerkskonzepten. Die wissenschaftlichen Kompetenzen des Instituts umfassen Gefügeuntersuchungen, Oberflächenanalyseverfahren, und die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften sowie das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von metallischen und keramischen Werkstoffen, welche als Strukturmaterialien oder als Beschichtungssysteme eingesetzt werden.